

[発明の名称]

FPD用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いたFPD

[発明の背景]

(発明の分野)

本発明は、PDP (Plasma Display Panel: プラズマディスプレイパネル)、PALC (Plasma Addressed Liquid Crystal display) 等のFPD (Flat Panel Display) 用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いたFPDに関するものである。

(従来技術の説明)

従来より、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの真空プロセスを用いてFPDの保護膜を形成する方法と比較し、低成本で量産性に優れた保護膜の形成方法として、MgO粉末、Mg(OH)₂粉末、MgO粉末及びMg(OH)₂の混合粉末、或いは希土類酸化物粉末を含有したベースト又はコーティング液を用い、スクリーン印刷法、スピンドルコート法、スプレーコート法などの湿式プロセスにより形成する方法が提案されている（例えば特開平3-67437号、特開平7-220640号、特開平7-147136号、特開平7-335134号、特開平8-111177号、特開平8-111178号、特開平8-212917号、特開平6-325696号、特開平8-167381号、特開平8-264125号、特開平9-12940号、特開平9-12976号、特開平8-96718号など）。

また、この種の保護膜として、背面ガラス基板上に放電維持電極対と誘電体層と保護層とが積層され、前面ガラス基板の裏面に蛍光体層が形成され、両基板間に放電により紫外線を発生する不活性ガスが封止され、更に保護層が二次電子放出材料のフッ素化MgOにより形成されたプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料が開示されている（特開平7-201280号）。この二次電子放出材料では、保護層はMgOを構成する酸素の一部をフッ素で置換する、即ちMgOイオン結晶を形成する格子の酸素原子位置の一部をフッ素原子で置換することにより、MgO_{1-x-y}F_y（但し、0 < X < 1、0 < Y < 1）の一般式で表され

るフッ素化MgOにて構成される。

このプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料では、保護層としてMgO_{1-x-y}F_yで表されるフッ素化MgOを用いたので、原子価制御により局在準位が作られ、放電開始電圧を下げることができる。この結果、高精細のパネル形成が可能となり、経時的にも安定な保護膜が得られるようになっている。

一方、PDPの保護膜は直接、放電空間に接しているため、放電特性に最も重要な役割を担うキーマテリアルであり、従来より2次電子放出能が高く、耐スパッタ性、光透過性及び絶縁性に優れたMgO膜が使用されている。

しかし、このMgO膜は工程途中で大気中に曝されると、容易にCO₂やH₂Oと反応して変質することから、MgO本来の特性を得るためにパネル封着後、真空加熱下での長時間の脱ガス排気処理が必要であることが知られている〔例えば、佐藤編；最新プラズマディスプレイ製造技術（（株）プレスジャーナル）：p.118-123及びp.291-295（1997）〕。これによれば、H₂O、H₂、O₂、CO、CO₂、N₂等の不純物ガスがPDPの放電特性やパネル内の構成材料に悪影響を与える、特にCO₂による汚染はパネル特性を回復不能なまでに悪化させるとしている。

このため、MgOの変質を防止するため、MgO表面を他の透湿性の少ない材料でコーティングすることが提案されている（特開平10-149767号、W.T.Lee et al; "LaF₃ coated MgO protecting layer in AC-Plasma Display Panel s" , IDW'99, p.72-75.）

上記特開平10-149767号公報には、保護膜を形成した後に、この保護膜上に透湿性の低い一時保護膜を形成し、その後一時保護膜を除去するPDPの製造方法が提案されている。この方法によりPDPの製造途中では、保護膜の表面が一時保護膜により保護されているので、保護膜の表面に変質層が形成されない。この結果、放電特性の良好な保護膜を得ることができるとともに、保護膜の変質層の熱分解処理が不要になる。

またW.T.Leeらの上記文献では、MgO保護膜上に透湿性の低いLaF₃をコーティングすることで、MgO保護膜の変質を抑えるとともに、より高い2次電子放出特性及びより低い放電特性を実現できることが提案されている。

しかし、上記従来の各公報に記載された保護膜の形成方法では、MgO粉末、Mg(OH)₂粉末、或いはMgO粉末及びMg(OH)₂の混合粉末を焼成して得られたMgO粉末や希土類酸化物粉末が微粒子であるため、表面積が大きく、この表面は大気中の炭酸ガスや水分と比較的容易に反応して炭酸塩や水酸化物に変化するおそれがあった。このためFPDの放電中に炭酸ガスや水分が放電空間中に放出され、放電特性が低下する問題点があった。

また、上記従来の特開平7-201280号公報に示されたプラズマディスプレイベイパネル用の二次電子放出材料では、保護層全体がMgO_{1-x-y}F_yで表されるフッ素化MgOにより構成され、この保護層と基板（誘電体層）との熱膨張係数の差が比較的大きいため、保護層としてMgO膜を用いた場合より保護層と基板（誘電体層）との密着性及び整合性が低下し、かつ電気絶縁性が劣る問題点があった。

また、上記従来の特開平10-149767号公報及びW.T.Leeらの文献に記載されたPDPの製造方法では、一時保護膜を形成する際に一時保護膜と保護膜とを整合させることが難しく、一時保護膜にクラックが発生したり、或いは一時保護膜が剥離する場合があり、一時保護膜による保護膜の変質防止効果が不十分であった。これを改善するために、一時保護膜を保護膜に厚く積層させる方法が考えられるが、この方法では一時保護膜の除去時に多量の不純物（一時保護膜の分解物）が生成される問題点があった。

更に上記W.T.Leeらの文献では、MgO上に5~90nmのLaF₃を積層させており、このような2層構造では、上層膜のLaF₃がスパッタにより除去されると、放電電圧が急激に変化するため、十分な寿命が得られない問題点があった。

【発明の要約】

本発明の第1の目的は、基板（誘電体層）との密着性及び整合性の低下を防止でき、かつ電気絶縁性の低下を防止できる、FPD用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、FPD製造過程における膜本体、膜体又は保護膜中のMgO等が大気中のCO₂ガスやH₂Oガスと反応するのをフッ化物層が阻止或い

は抑制することにより、MgO等がFPDに有害なMgCO₃やMg(OH)₂等に変質するのを防止或いは抑制できる、即ち膜本体、膜体又は保護膜の耐環境性向上できる、FPD用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、膜本体の表面にフッ化物層を形成する前に、MgO等の炭酸塩(MgCO₃等)や水酸化物(Mg(OH)₂等)が生成されるのを防止或いは抑制することにより、FPD製造の後工程である真空排気加熱工程を短縮又は省略することができる、FPD用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第4の目的は、膜本体の表面、或いは膜体を形成するMgO粉末等の表面に、二次電子放出能の高いフッ化物層を比較的容易に形成できる、FPD用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第5の目的は、製造工数を大幅に低減できる、保護膜を用いたFPDを提供することにある。

本発明の第6の目的は、フッ化物層の保護膜との整合性を良好にすることにより、FPD製造工程におけるフッ化物層へのクラックの発生及びフッ化物層の剥離を防止することができ、フッ化物層による保護膜の変質防止効果向上することができる、FPD用保護膜の製造方法を提供することにある。

本発明の第7の目的は、FPD組立て後にフッ化物層を除去することにより、放電特性向上することができる、FPD用保護膜及びこれを用いたFPDを提供することにある。

請求項1に係る発明は、図1及び図2に示すように、基板13の表面にMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体14aと、この膜本体14aの表面に形成されたフッ化物層14bとを備えたFPD用保護膜である。

この請求項1に記載されたFPD用保護膜では、膜本体14aの表面がフッ化物層14bにより被覆されるため、FPD10(図2参照)の製造過程において保護膜14が大気中に長時間曝されても、膜本体14a中のMgO等が大気中のCO₂ガスやH₂Oガスと殆ど反応しない。この結果、膜本体14a中のMgO等

がFPD10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃やMg(OH)₂等に変質することは殆どない。

また基板13には保護膜14のうち基板13と熱膨張係数が略同一の膜本体14aが接着されるので、熱サイクルにより保護膜14が基板13から剥離せず、保護膜14の基板13に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

請求項2に係る発明は、図3及び図4に示すように、基板13の表面にMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成される膜体34aがフッ化物層にて被覆されたMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を用いて形成されたFPD用保護膜である。

この請求項2に記載されたFPD用保護膜では、MgO粉末等の表面がフッ化物層により被覆されるため、FPD10(図4参照)の製造過程において保護膜34が大気中に長時間曝されても、膜体34a中のMgO等が大気中のCO₂ガスやH₂Oガスと殆ど反応しない。この結果、膜体34a中のMgO等がFPD10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃やMg(OH)₂等に変質することは殆どない。またMgO粉末等の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、このMgO粉末等の機械的特性は表面にフッ化物層のないMgO粉末等と略同一である。

またフッ化物層14bはMO_xF_y(MはMg, Ca, Sr, Ba, アルカリ土類複合金属、希土類金属、或いはアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、0≤X<2, 0<Y≤4である。)であることが好ましい。

またフッ化物層14bをガス状フッ素化剤とMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかとの反応によって得ることが好ましい。

更にガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₆のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、フッ化物層の厚さを0.1~1000nmの範囲内に設定することが好ましい。

請求項 7 に係る発明は、図 1 及び図 2 に示すように、基板 13 の表面に MgO , CaO , SrO , BaO , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体 14a を形成する工程と、この膜本体 14a をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体 14a の表面にフッ化物層 14b を形成する工程とを含む FPD の保護膜の製造方法である。

この請求項 7 に記載された FPD 用保護膜の製造方法では、膜本体 14a 中の MgO 等が FPD 10 (図 2 参照) の機能にとって有害な $MgCO_3$ や $Mg(OH)_2$ 等に殆ど変質しないため、後工程で上記 $MgCO_3$ や $Mg(OH)_2$ 等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPD 10 の製造コストを低減できる。

請求項 8 に係る発明は、請求項 7 に係る発明であって、更に図 1 及び図 2 に示すように、基板 13 の表面に膜本体 14a を真空中で形成する工程と、この膜本体 14a を大気に暴露させずに真空中又は不活性ガス雰囲気中でガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体 14a の表面にフッ化物層 14b を形成する工程とを含むことを特徴とする。

この請求項 8 に記載された FPD 用保護膜の製造方法では、基板 13 の表面に膜本体 14a を形成した後であって、膜本体 14a の表面にフッ化物層 14b を形成する前に、膜本体 14a を大気に暴露しないため、膜本体 14a の表面に FPD に有害な MgO 等の炭酸塩 ($MgCO_3$ 等) や水酸化物 ($Mg(OH)_2$ 等) の生成を防止或いは抑制することができる。

請求項 9 に係る発明は、請求項 7 に係る発明であって、更に図 1 及び図 2 に示すように、基板 13 の表面に膜本体 14a を真空中で形成する工程と、この膜本体 14a を大気に暴露した後に膜本体 14a を大気中で焼成して膜本体 14a を活性化させる工程と、ガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体 14a の表面にフッ化物層 14b を形成する工程とを含むことを特徴とする。

この請求項 9 に記載された FPD 用保護膜の製造方法では、基板 13 の表面に膜本体 14a を形成した後にこの膜本体 14a を大気に暴露して、膜本体 14a

の表面にFPDに有害なMgO等の炭酸塩 (MgCO₃等) や水酸化物 (Mg(OH)₂等) が生成されても、膜本体14aを大気中で焼成することにより膜本体14aが活性化され、膜本体14aの表面のMgO等の炭酸塩 (MgCO₃等) や水酸化物 (Mg(OH)₂等) がCO₂及びH₂Oとして除去される。この状態で膜本体14aの表面にフッ化物層14bを形成することにより、膜本体14aの表面がフッ化物層14bにより保護され、MgO等の炭酸塩 (MgCO₃等) や水酸化物 (Mg(OH)₂等) の生成を防止或いは抑制することができる。

請求項10に係る発明は、請求項8又は9に係る発明であって、更に図1及び図2に示すように、表面に膜本体14a及びフッ化物層14bが形成された基板13のパネル組立て前、組立て中又は組立て後に大気中で焼成することにより膜本体14aの活性化を行うことを特徴とする。

この請求項10に記載されたFPD用保護膜の製造方法では、膜本体14aの表面にフッ化物層14bを形成した後に大気中で焼成すると、膜本体14aが活性されるので、膜本体14aに僅かにMgO等の水酸化物 (Mg(OH)₂等) が生成されてもH₂Oとして除去でき、その後の大気中の水分による膜本体14aの再汚染速度を低下させることができる。

請求項11に係る発明は、図3及び図4に示すように、MgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することによりMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末をフッ化物層にて被覆する工程と、このフッ化物層により被覆されたMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して膜用ペースト又は膜用分散液を調製する工程と、膜用ペースト又は膜用分散液を用いて基板13の表面に膜体34aを形成する工程とを含むFPD用保護膜の製造方法である。

この請求項11に記載されたFPD用保護膜の製造方法では、膜体34a中のMgO等がFPD10(図4参照)の機能にとって有害なMgCO₃やMg(OH)₂

), 等に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃やMg(OH)₂等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPD10の製造コストを低減できる。

また請求項7ないし11いずれかに係る発明において、圧力が1~760Torrのガス状フッ素化剤により、MgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体14a、或いはMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を表面処理することが好ましい。

また請求項7ないし11いずれかに係る発明において、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₃又はSF₆のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。

請求項14に係るMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末は、請求項2記載のFPD用保護膜34を形成するためにフッ化物層により被覆されて作製される。

請求項15に係る粉末は、請求項14記載の粉末を被覆するフッ化物層の厚さが0.1~1000nmであることを特徴とする。

請求項16に係る膜用ペーストは、請求項14又は15記載のフッ化物層にて被覆されたMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して調製される。

請求項17に係る膜用分散液は、請求項14又は15記載のフッ化物層にて被覆されたMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して調製される。

上記フッ化物層にて被覆された膜用ペースト又は膜用分散液を用いることにより、請求項2に記載された膜体を容易に形成することができる。

請求項 18 に係る発明は、請求項 1 ないし 6 いずれか記載の保護膜を用いたことを特徴とする FPD である。

この請求項 18 に記載された FPD では、FPD の製造工数を大幅に低減できるので、安価に FPD を製造できる。

請求項 19 に係る発明は、図 5 に示すように、基板 13 の表面にアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物からなる保護膜 54 を形成する工程と、保護膜 54 をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより保護膜 54 の表面にフッ化物層 55 を形成する工程と、上記基板 13 を用いて FPD 10 を組立てた後にフッ化物層 55 を除去する工程とを含む FPD 用保護膜の製造方法である。

この請求項 19 に記載された FPD 用保護膜の製造方法では、保護膜 54 とガス状フッ素化剤との直接反応により保護膜 54 表面にフッ化物層 55 が形成され、保護膜 54 の表面がフッ化物層 55 により被覆される。このため、FPD 10 の製造過程において保護膜 54 が大気中に長時間曝されても、保護膜 54 が大気中の CO_2 ガスや水蒸気と殆ど反応しない。この結果、保護膜 54 が FPD 10 の機能を損なうおそれのあるアルカリ土類金属酸化物等の炭酸塩や水酸化物に変質することは殆どない。一方、フッ化物層 55 の保護膜 54 との整合性は良好であるため、フッ化物層 55 へのクラックの発生やフッ化物層 55 の剥離を防止することができ、保護膜 54 の変質保護効果を向上することができる。

またフッ化物層は MO_xF_y (但し、M はアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$ 、 $0 < Y \leq 4$ である。) であることが好ましく、フッ化物層をガス状フッ素化剤と、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物との反応により得ることが好ましい。

更にガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_5 又は SF_6 のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、フッ化物層の厚さを $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内に設定することが好ましい。

請求項 2 4 に係る発明は、図 5 に示すように、請求項 1 9 ないし 2 3 いずれかの方法により製造された F P D 用保護膜 5 4 である。

請求項 2 5 に係る発明は、図 5 (d) に示すように、請求項 2 4 記載の保護膜 5 4 を用いた F P D 1 0 である。

これらの請求項 2 4 又は 2 5 に記載された F P D 用保護膜では、F P D 1 0 の組立て後にフッ化物層 5 5 が除去されるので、F P D 1 0 の放電特性を向上することができる。

[図面の簡単な説明]

図 1 は本発明第 1 実施形態の保護膜が形成された前面基板の断面図である。

図 2 はその前面基板が組込まれた P D P の要部断面図である。

図 3 は本発明第 2 実施形態の保護膜が形成された前面基板の断面図である。

図 4 はその前面基板が組込まれた P D P の要部断面図である。

図 5 は本発明第 3 実施形態の保護膜を用いた P D P の製造手順を示す工程図である。

図 6 は実施例 3 0 1 ~ 3 0 3 及び比較例 3 0 1 の熱処理温度を変えたときの、膜本体の汚染量の時間に対する変化を示す図である。

図 7 は実施例 3 0 2, 3 0 4 及び 3 0 5 の熱処理時間を変えたときの、膜本体の汚染量の時間に対する変化を示す図である。

図 8 はフッ素化処理を行った実施例 3 0 6 及び 3 0 7 の膜本体の汚染量の時間に対する変化を示す図である。

[好適な実施例の説明]

次に本発明の第 1 の実施の形態を図面に基づいて説明する。

本発明の F P D としては P D P, P A L C 等が挙げられる。この実施の形態では P D P について説明する。

図 1 及び図 2 に示すように、A C 型の P D P 1 0 は背面ガラス基板 1 1 上に所定の間隔をあけて形成された隔壁 1 2 を介して前面ガラス基板 1 3 を被せることにより構成される。前面ガラス基板 1 3 の両面のうち背面ガラス基板 1 1 に対向

する面には表示電極16及び透明誘電体層17を介して膜本体14aが形成され、この膜本体14aの表面にはフッ化物層14bが形成される。背面ガラス基板11と前面ガラス基板13と隔壁12とにより多数の放電セル18が区画形成され、背面ガラス基板11上には放電セル18内に位置しつつ上記表示電極16に対向するようにアドレス電極19が形成される。また放電セル18内には隔壁12の側面から背面ガラス基板11の上面にかけて蛍光体層21が形成される。更に放電セル18内には放電ガス(図示せず)が注入される。

上記フッ化物層14bは MO_xF_y (MはMg, Ca, Sr, Ba, アルカリ土類複合金属又は希土類金属、或いはアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$, $0 < Y \leq 4$ である。)であり、例えば MF_x 層, $MO_{0.5}F$ 層, $MO_{0.25}F_{1.5}$ 層, MF_4 層, MOF_3 層, MF_3 層, MOF 層, $MF_{2.5}$ 層又は $MOF_{0.5}$ 層等である。またフッ化物層14bは膜本体14aを形成するMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかと、ガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₆のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層14bの厚さはMgO等のCO₂ガスやH₂Oガスとの反応阻止向上と、MgO等とガス状フッ素化剤との反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは0.1~1000nmの範囲内、更に好ましくは0.1~100nmの範囲内に形成される。フッ化物層14bの厚さを0.1~1000nmの範囲内に限定したのは、1000nmを越えると、MgO等とガス状フッ素化剤との反応時間が長くなつて作業性が悪くなるためである。

このように構成されたPDPの保護膜の製造方法を説明する。

[1] 蒸着法による膜本体の形成

先ず図1に示すように、前面ガラス基板13の表面に表示電極16となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板13の表面に透明誘電体層17となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板13の表面全体に

塗布し乾燥する。上記前面ガラス基板13を大気中で100～200°Cに10～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600°Cに10～60分間保持して焼成する。

次に純度が99.5%以上のMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法等の蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着して膜本体14を形成する。この膜本体14の成膜条件は、加速電圧が5～30kV、蒸着圧力が $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2}$ Pa、蒸着距離が100～1000mmの範囲内にあることが好ましい。更にこの前面ガラス基板13をガス状フッ素化剤雰囲気中(温度10～100°C)に0.1～120分間保持して膜本体14aの表面を改質し、膜本体14aの表面にフッ化物層14bを形成する。上記ガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₃又はSF₆のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、このガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは1～760Torr、更に好ましくは10～300Torrの範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を1～760Torrの範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

[2] スパッタリング法による膜本体の形成

先ず上記[1]と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が99.5%以上の5インチサイズのMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかのターゲットを用いて、スパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように膜本体を形成する。この膜本体の成膜条件は、高周波出力が1kW、スパッタ圧力が0.50～3.0Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が5～50%、基板温度が20～300°Cの範囲内であることが好ましい。

次に上記[1]と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成する。

[3] スクリーン印刷法による膜本体の形成

予め気相法や液中合成法等により平均粒径が50～2000ÅのMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を作製しておく。先ず前面ガラス基板の表面に表示電極となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板の表面に透明誘電体層となる透明ガラスベーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板の表面全体に塗布し乾燥する。次いで膜本体となるMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末と、バインダと、溶媒とを所定の割合で混合して膜用ペーストを調製し、このペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層の表面全体に塗布し乾燥する。

上記バインダとしてはアルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド, 有機酸化合物, アセチルアセトネート(例えば、有機酸マグネシウム, マグネシウムアルコキシド, マグネシウムアセチルアセトネート)、或いはエチルセルロースやエチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはα-テルピネオール、ブチルカルピトール、ブチルカルピトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記MgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末と、バインダと、溶媒との混合割合は0～10重量%と、10～100重量%と、0～30重量%とにそれぞれ設定されることが好ましい。

次に上記前面ガラス基板を大気中で100～200°Cに10～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600°Cに10～60分間保持して焼成する。更に上記[1]と同様に前面ガラス基板をガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成する。

[4] スピンコート法による膜本体の形成

上記[3]と同様に、前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、膜本体となるMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化

物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末と、バインダと、溶媒とを所定の割合で混合して膜用分散液を調製し、この分散液をスピンドル法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしてはアルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド、有機酸化合物、アセチルアセトネート（例えば、マグネシウムアルコキシド、有機酸マグネシウム、マグネシウムアセチルアセトネート）、或いはエチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはアルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記MgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末と、バインダと、溶媒との混合割合は0～40重量%と、0.1～10重量%と、55～99.9重量%とにそれぞれ設定されることが好ましい。この前面ガラス基板を大気中で40～100°Cに5～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600°Cに10～60分間保持して焼成し、更に上記〔1〕と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成する。

このように製造されたPDPの保護膜では、膜本体14aの表面がフッ化物層14bにより被覆されるため、PDP10の製造過程において保護膜14が大気中に長時間曝されても、膜本体14a中のMgO等が大気中のCO₂ガスやH₂Oガスと殆ど反応しない。この結果、膜本体14a中のMgO等がPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃やMg(OH)₂等に変質することは殆どないので、膜本体14aの耐環境性を向上できる。

また、膜本体14a中のMgO等がMgCO₃やMg(OH)₂等に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃やMg(OH)₂等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、PDP10の製造コストを低減できる。

更に透明誘電体層17には保護膜14のうち誘電体層17と熱膨張係数が略同一の膜本体14aが接着されるので、熱サイクルにより保護膜14が透明誘電体層17から剥離せず、保護膜14の誘電体層17に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

なお、上記〔1〕及び〔2〕の保護膜14の形成過程において、下記の〔a〕

又は [b] のような処理を施すことが好ましい。

[a] ガラス基板 1 3 の表面に膜本体 1 4 a を真空中で形成し、この膜本体 1 4 a を大気に暴露させずに真空中又は不活性ガス雰囲気中でガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体 1 4 a の表面にフッ化物層 1 4 b を形成する。上記不活性ガス雰囲気とは、アルゴンガス又は N_2 ガスの雰囲気であることが好ましく、純度が 4 N (99.99%) 以上であり、露点がマイナス 65°C 以下であり、更に CO_2 及び CO の濃度が 5.0 体積 ppm 以下であることが好ましい。

このような処理を施すことにより、基板 1 3 の表面に膜本体 1 4 a を形成した後であって、膜本体 1 4 a の表面にフッ化物層 1 4 b を形成する前に、膜本体 1 4 a を大気に暴露しないため、膜本体 1 4 a の表面に FPD に有害な MgO 等の炭酸塩 ($MgCO_3$ 等) や水酸化物 ($Mg(OH)_2$ 等) の生成を防止或いは抑制することができる。

[b] 基板 1 3 の表面に膜本体 1 4 a を真空中で形成し、この膜本体 1 4 a を大気に暴露した後に膜本体 1 4 a を大気中で焼成して膜本体 1 4 a を活性化させ、更にガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体 1 4 a の表面にフッ化物層 1 4 b を形成する。上記膜本体 1 4 a の大気中での焼成温度は 250~550°C、好ましくは 350~450°C であり、焼成時間は 0.1~24 時間、好ましくは 0.2~1 時間である。上記範囲の温度及び時間で焼成することにより膜本体 1 4 a が活性化される。また上記大気とは、大気圧 P_0 が $0.1 \text{ atm} \leq P_0 \leq 5.0 \text{ atm}$ (好ましくは 1.0 atm) であり、大気中の N_2 、 O_2 、 H_2O 及び CO_2 の含有割合 V_{N_2} 、 V_{O_2} 、 V_{H_2O} 及び V_{CO_2} が以下のものをいう。

$$6.5 \text{ 体積 \%} \leq V_{N_2} \leq 5.0 \text{ 体積 \%} \quad (\text{好ましくは } 7.8.1 \text{ 体積 \%})$$

$$1.0 \text{ 体積 \%} \leq V_{O_2} \leq 3.0 \text{ 体積 \%} \quad (\text{好ましくは } 2.1.0 \text{ 体積 \%})$$

$$0 \text{ 体積 \%} \leq V_{H_2O} \leq 5 \text{ 体積 \%} \quad (\text{好ましくは } 2.5 \text{ 体積 \% 以下})$$

$$0 \text{ 体積 \%} \leq V_{CO_2} \leq 0.1 \text{ 体積 \%} \quad (\text{好ましくは } 0.03 \text{ 体積 \% 以下})$$

但し、z は 1 又は 2 である。またこの大気には他の不純物ガス (Hydrocarbon 等) を 0.1 体積 % 以下含むこともある。

このような処理を施すことにより、基板 1 3 の表面に膜本体 1 4 a を形成した後にこの膜本体 1 4 a を大気に暴露して、膜本体 1 4 a の表面に FPD に有害な

MgO等の炭酸塩 (MgCO₃等) や水酸化物 (Mg(OH)₂等) が生成されても、膜本体14aを大気中で焼成することにより膜本体14aが活性化され、膜本体14aの表面のMgO等の炭酸塩 (MgCO₃等) や水酸化物 (Mg(OH)₂等) がCO₂及びH₂Oとして除去される。この状態で膜本体14aの表面にフッ化物層14bを形成することにより、膜本体14aの表面がフッ化物層14bにより保護され、MgO等の炭酸塩 (MgCO₃等) や水酸化物 (Mg(OH)₂等) の生成を防止或いは抑制することができる。

なお、上記 [a] 及び [b] において、表面に膜本体14a及びフッ化物層14bが形成された基板13のパネル組立て前、組立て中又は組立て後に大気中で焼成することにより膜本体14aの活性化を行うことが好ましい。この大気中における焼成の焼成温度及び大気は上記 [b] の場合と同一である。

このような焼成により、膜本体14aが活性化されるので、膜本体14aに僅かにMgO等の水酸化物 (Mg(OH)₂等) が生成された場合でも、H₂Oとして除去でき、その後の大気中の水分による膜本体14aの再汚染速度を低下させることができる。

図3及び図4は本発明の第2の実施の形態を示す。図3及び図4において図1及び図2と同一符号は同一部品を示す。

この実施の形態では、前面ガラス基板13の表面に表示電極16及び透明誘電体層17を介して保護膜34である膜体34aが形成され、この膜体34aがフッ化物層にて被覆されたMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を用いて形成される。上記フッ化物層は第1の実施の形態のフッ化物層と同様に、MO_xF_y (MはMg, Ca, Sr, Ba, アルカリ土類金属若しくは希土類金属、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、0≤X<2, 0<Y≤4である。) であり、例えばMF₂層, MO_{0.5}F層, MO_{0.25}F_{1.5}層, MF₄層, MOF₂層, MF₃層, MOF層, MF_{2.5}層又はMOF_{0.5}層等である。またフッ化物層はMgO等とガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₆のいずれか、特にフ

フッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層の厚さは MgO 等の CO₂ ガスや H₂O ガスとの反応阻止向上と、MgO 等とガス状フッ素化剤との反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは 0.1 ~ 1000 nm の範囲内、更に好ましくは 0.1 ~ 100 nm の範囲内に形成される。フッ化物層の厚さを 0.1 ~ 1000 nm の範囲内に限定したのは、1000 nm を越えると MgO 等とガス状フッ素化剤との反応時間が長くなつて作業性が悪くなるためである。上記以外は第 1 の実施の形態と同一に構成される。

このように構成された PDP の保護膜の製造方法を説明する。

[1] スクリーン印刷法による膜体の形成

先ず気相法や液中合成法等により平均粒径が 50 ~ 2000 Å の MgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を作製する。次いでこの MgO 粉末等をガス状フッ素化剤雰囲気中 (温度 10 ~ 100 °C) に 0.1 ~ 120 分間保持して MgO 粉末等の表面を改質し、MgO 粉末等の表面にフッ化物層を形成する。上記ガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₃ 又は SF₆ のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、このガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは 1 ~ 760 Torr、更に好ましくは 10 ~ 300 Torr の範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を 1 ~ 760 Torr の範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

次に図 3 に示すように、前面ガラス基板 13 の表面に表示電極 16 となる Ag や Au 等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板 13 の表面に透明誘電体層 17 となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板 13 の表面全体に塗布し乾燥する。また膜体 34a となる MgO 粉末等 (上記表面がフッ化物層により被覆された MgO 粉末等)、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合して膜用ペーストを調製し、このペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層 17 の表面全体に塗布し乾燥する。上記バインダとしてはアルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド、有機酸化合物、アセチルアセトネート (例えば、有機酸

マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトネート)、或いはエチルセルロースやエチルシリケート等が用いられ、溶媒としては α -テルビネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記MgO粉末等と、バインダと、溶媒との混合割合は0.1~10重量%と、10~99.9重量%と、0~30重量%とにそれぞれ設定されることが好ましい。更に上記前面ガラス基板13を大気中で100~200°Cに10~60分間保持して乾燥した後に、大気中で500~600°Cに10~60分間保持して焼成する。

[2] スピンコート法による膜体の形成

先ず上記[1]と同様にしてMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末の表面をフッ化物層により被覆する。次に前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、膜体となるMgO粉末等(上記表面がフッ化物層により被覆されたMgO粉末等)、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合して膜用分散液を調製し、この分散液をスピンコート法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしてはアルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド、有機酸化合物、アセチルアセトネート(例えば、マグネシウムアルコキシド、有機酸マグネシウム、マグネシウムアセチルアセトネート、トリフルオロ酢酸マグネシウム、マグネシウムトリフルオロアセチルアセトネート、マグネシウムヘキサフルオロアセチルアセトネート)、或いはエチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはアルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記MgO粉末等と、バインダと、溶媒との混合割合は1~40重量%と、0.1~10重量%と、55~98.9重量%とにそれぞれ設定されることが好ましい。更に上記前面ガラス基板を大気中で40~100°Cに5~60分間保持して乾燥した後に、大気中で500~600°Cに10~60分間保持して焼成する。

このように製造されたPDP用保護膜では、膜体34aとなるMgO粉末等の表面がフッ化物層により被覆されるため、PDP10の製造過程において膜体34aが大気中に長時間曝されても、膜体34a中のMgO粉末等が大気中のCO

ガスや H_2O ガスを殆ど反応しない。この結果、膜体34a中のMgO粉末等がPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃やMg(OH)₂等に変質することは殆どないので、膜体34aの耐環境性を向上できる。

また膜体34a中のMgO粉末等がPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃やMg(OH)₂等に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃やMg(OH)₂等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、PDP10の製造コストを低減できる。

更に上記MgO粉末等の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、このMgO粉末等の機械的特性は表面にフッ化物層のないMgO粉末等と略同一である。

図5は本発明の第3の実施の形態を示す。図5において図1及び図2と同一符号は同一部品を示す。

この実施の形態では、保護膜54がアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物からなる。アルカリ土類金属酸化物としては、MgO, CaO, SrO又はBaOが挙げられ、アルカリ土類金属複合酸化物としては、(Ca·Sr)O, (Mg·Sr)O又は(Sr·Ba)Oが挙げられる。また希土類金属酸化物としては、Y₂O₃, Gd₂O₃, Dy₂O₃, Yb₂O₃, Nd₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, La₂O₃, Sc₂O₃, CeO₂, Pr₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Tb₂O₃, Tm₂O₃又はLu₂O₃が挙げられ、アルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物としては、MRE₂O₄ (MはMg, Ca, Sr又はBaのアルカリ土類金属であり、REはGd, Y又はLa等の希土類金属である。) や、アルカリ土類金属酸化物に数モル%の希土類金属化合物を添加したもの [MO:RE₂O₃ (具体例: MgO:La₂O₃, MgO:Sc₂O₃, MgO:Y₂O₃等)] が挙げられる。

また保護膜54の表面にはフッ化物層55を形成し、このフッ化物層55が形成された保護膜54を用いてPDPを組立てた後に、上記フッ化物層55が除去されるように構成される。このフッ化物層55はMO_xF_y (但し、Mはアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属及

び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$ 、 $0 < Y \leq 4$ である。) である。アルカリ土類金属としては、Mg, Ca, Sr又はBaが挙げられ、アルカリ土類金属の複合金属としては、(Ca·Sr), (Mg·Sr) 又は(Sr·Ba) が挙げられる。また希土類金属としては、Y, Gd, Dy, Yb, Nd, Ho, Er, La, Sc, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Tm又はLuが挙げられ、アルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属としては、MRe (MはMg, Ca, Sr又はBa) のアルカリ土類金属であり、ReはGd, Y又はLa等の希土類金属である。) や、アルカリ土類金属に数モル%の希土類金属を添加したもの [M:Re (具体的にはMg:La, Mg:Sc, Mg:Y等)] が挙げられる。

上記フッ化物層の具体例としては、 MF_2 層, $MO_{0.5}F$ 層, $MO_{0.25}F_{1.5}$ 層, MF_4 層, MOF_2 層, MF_3 層, MOF 層, $MF_{2.5}$ 層又は $MOF_{0.5}$ 層が挙げられる。またフッ化物層15は保護膜14を形成するMgOとガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_3 又は SF_4 のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層15の厚さはアルカリ土類金属酸化物等のCO₂ガスや水蒸気との反応阻止向上と、アルカリ土類金属酸化物等とガス状フッ素化剤との反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは0.1~1000nmの範囲内、更に好ましくは0.1~100nmの範囲内に形成される。フッ化物層15の厚さを0.1~1000nmの範囲内に限定したのは、1000nmを越えるとアルカリ土類金属酸化物等とガス状フッ素化剤との反応時間が長くなつて作業性が悪くなるためである。

このように構成されたPDPの保護膜の製造方法を説明する。

[1] 蒸着法による保護膜の形成

先ず図5 (a) に示すように、前面ガラス基板13の表面に表示部16となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板13の表面に透明誘電体層17となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板13の表面全体に塗布し乾燥する。上記前面ガラス基板13を大気中で100~200°Cに10~60分間保持して乾燥した後に、大気中で500~600°Cに10~60

分間保持して焼成する。

次いで純度が99.5%以上のアルカリ土類金属酸化物等（例えばMgO）の焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法等の蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着して保護膜54を形成する（図5（a））。この保護膜54の成膜条件は、加速電圧が5～30kV、蒸着圧力が $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2}$ Pa、蒸着距離が100～1000mmの範囲内にあることが好ましい。次にこの前面ガラス基板13をガス状フッ素化剤雰囲気中（温度10～100°C）に0.1～120分間保持して保護膜54の表面を改質し、保護膜54の表面にフッ化物層55を形成する（図5（b））。上記ガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは1～760Torr、更に好ましくは10～300Torrの範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を1～760Torrの範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

上記ガラス基板13をPDP10に組込み（図5（c））、このPDP10の各セル18に除去用放電ガスを封入した後に、表示電極16間に所定の電圧を印加して面放電を開始させ、この放電によるエッティングにより上記フッ化物層55を除去する（図5（d））。更に上記除去用放電ガスを各放電セル18から排出した後に、表示用放電ガスを各放電セル18に封入する。なお、上記フッ化物層55の除去は、除去用放電ガスとしてCF₄、SF₆等のフッ素を含むガスを用いてプラズマエッティングにより行うことが好ましい。また、上記フッ化物層55の除去処理後には、隔壁と保護膜との間に隔壁上面と略同一面積のフッ化物層55の一部が残る場合がある（図5（d））。

[2] スパッタリング法による保護膜の形成

先ず上記[1]と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が99.5%以上の5インチサイズのMgOターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように保護膜を形成する。この保護膜の成膜条件は、高周波出力が1kW、スパッタ圧力が0.50～3.0Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が5～50%、基板温度が20～300°Cの範囲内であることが好ましい。

次に上記[1]と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して保護膜の表面を

改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成し、更にこのガラス基板をPDPに組込んだ後に、上記フッ化物層を除去する。

[3] スクリーン印刷法による保護膜の形成

予め気相法や液中合成法等により平均粒径が50～2000Åのアルカリ土類金属酸化物等（例えば、MgO）の粉末を作製しておく。先ず前面ガラス基板の表面に表示電極となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板の表面に透明誘電体層となる透明ガラスベーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板の表面全体に塗布し乾燥する。次いで保護膜となる上記粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してペーストを調製し、このペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層の表面全体に塗布し乾燥する。

上記バインダとしては有機酸マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルセルロース、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としては α -テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は0～10重量%，10～100重量%及び0～30重量%に設定されることが好ましい。

次に上記前面ガラス基板を大気中で100～200°Cに10～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600°Cに10～60分間保持して焼成する。更に上記[1]と同様に前面ガラス基板をガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成し、このガラス基板をPDPに組込んだ後に、上記フッ化物層を除去する。

[4] スピンコート法による保護膜の形成

上記[3]と同様に、前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、保護膜となるアルカリ土類金属酸化物等（例えばMgO）の粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合して分散液を調製し、この分散液をスピンコート法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしてはマグネシウムアルコキシド、有機酸マグネシウム、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルシリケート等が用いられ、溶媒

としてはアルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記MgO粉末、パインダ及び溶媒の混合割合は0～40重量%，0.1～10重量%及び55～99.9重量%に設定されることが好ましい。この前面ガラス基板を大気中で40～100°Cに5～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600°Cに10～60分間保持して焼成し、更に上記[1]と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成し、このガラス基板をPDPに組込んだ後に、上記フッ化物層を除去する。

このように製造されたPDPの保護膜では、保護膜54の表面がフッ化物層55により被覆されるため、PDP10の製造過程において保護膜54が大気中に長時間曝されても、保護膜54が大気中のCO₂ガスや水蒸気と殆ど反応しない。この結果、保護膜54がPDP10の機能を損なうおそれのあるアルカリ土類金属酸化物等の炭酸塩や水酸化物に変質することは殆どないので、保護膜54の耐環境性を向上できる。

また保護膜54とガス状フッ素化剤との直接反応によりフッ化物層55が形成されるため、フッ化物層55の保護膜54との整合性は良好である。この結果、フッ化物層55へのクラックの発生やフッ化物層55の剥離を防止することができ、保護膜54の変質保護効果を向上することができる。

更に上記方法により製造された前面ガラス基板13をPDP10に組んだ後に、フッ化物層55が除去されるので、FPD10の放電特性を向上することができる。

なお、上記第1～第3の実施の形態では、FPDとしてPDPを挙げたが、前面ガラス基板の表面に保護膜を形成するものであれば、PALC等でもよい。

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>

先ず図1に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次いでこのガラス基板13を大気中で150°Cに30分間保持して乾燥した後に、大気中で550°Cに30分間保持して焼成した。

次に純度が 99.8% の MgO 焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法により上記ガラス基板 13 の透明誘電体層 17 表面を覆うように蒸着して膜本体 14a を形成した。この膜本体 14 の成膜条件は、加速電圧が 15 kV、蒸着圧力が 1×10^{-2} Pa、蒸着距離が 600 mm であった。更にこのガラス基板 13 を圧力が 152 Torr の F₂ ガス雰囲気中 (温度 25 °C) に 10 分間保持して膜本体 14a の表面を改質し、膜本体 14a の表面にフッ化物層 14b を形成した。このガラス基板 13 を実施例 1 とした。

<実施例 2>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 72 Torr の F₂ ガス雰囲気中 (温度 25 °C) に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 とした。

<実施例 3>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中 (温度 25 °C) に 1 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 3 とした。

<実施例 4>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中 (温度 25 °C) に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 とした。

<実施例 5>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中 (温度 25 °C) に 60 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 5 とした。

<実施例 6>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成し

た後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の F₂ガス雰囲気中（温度 25°C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 6 とした。

＜実施例 7＞

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の F₂ガスと分圧が 752 Torr の N₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25°C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 7 とした。

＜実施例 8＞

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の F₂ガス雰囲気中（温度 100°C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 8 とした。

＜実施例 9＞

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の HF ガス雰囲気中（温度 25°C）に 1 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 9 とした。

＜実施例 10＞

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の HF ガスと分圧が 752 Torr の N₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25°C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 10 とした。

＜実施例 11＞

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の BF₃ガス雰囲気中（温度 25°C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形

成した。このガラス基板を実施例 1 1 とした。

<実施例 1 2 >

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の SbF₃ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 2 とした。

<実施例 1 3 >

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の SF₆ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 3 とした。

<実施例 1 4 >

先ず実施例 1 と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が 99.99% (4N) の 5 インチサイズの MgO ターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように膜本体を形成する。この膜本体の成膜条件は、高周波出力が 1 kW、スパッタリング圧力が 1.33 Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が 10%、基板温度が 150 °C の範囲内であることが好ましい。

次に上記実施例 1 と同様にガラス基板を F₂ガス雰囲気中保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 4 とした。

<実施例 1 5 >

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 72 Torr の F₂ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 5 とした。

<実施例 1 6 >

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ガス雰囲気中（温度 25 °C

) に 1 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 16 とした。

<実施例 17 >

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ガス雰囲気中 (温度 25°C) に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 17 とした。

<実施例 18 >

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ガス雰囲気中 (温度 25°C) に 60 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 18 とした。

<実施例 19 >

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の F₂ガス雰囲気中 (温度 25°C) に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 19 とした。

<実施例 20 >

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の F₂ガスと分圧が 752 Torr の N₂ガスとの混合ガス雰囲気中 (温度 25°C) に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 20 とした。

<実施例 21 >

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の F₂ガス雰囲気中 (温度 100°C) に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 21 とした。

<実施例 22 >

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 T o r r の H F ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 2 とした。

＜実施例 2 3 ＞

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7. 6 T o r r の H F ガスと分圧が 7 5 2 T o r r の N₂ ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 3 とした。

＜実施例 2 4 ＞

先ず厚さ 3 mm の前面ガラス基板 1 3 の表面に A g の表示電極 1 6 （膜厚 5 μ m）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層（膜厚 2 0 μ m）をスクリーン印刷法により形成した。次いで M g O 成分を含むバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を 7 9 重量% と、 M g O 成分を含まないバインダとしてエチルセルロースを 2 重量% と、溶媒として α -テルビネオールを 1 9 重量% を混合して膜用ペーストを調製し、このペーストを上記ガラス基板上にスクリーン印刷法により塗布して膜本体を形成した。

次に上記ガラス基板を大気中で 1 5 0 °C に 3 0 分間保持して乾燥した後に、大気中で 5 5 0 °C に 3 0 分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が 1 5 2 T o r r の F₂ ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 4 とした。

＜実施例 2 5 ＞

実施例 2 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 7 2 T o r r の F₂ ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 5 とした。

<実施例 2 6 >

実施例 2 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 T o r r の F₂ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 6 とした。

<実施例 2 7 >

実施例 2 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 T o r r の F₂ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 7 とした。

<実施例 2 8 >

実施例 2 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 T o r r の F₂ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 6 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 8 とした。

<実施例 2 9 >

実施例 2 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 7. 6 T o r r の F₂ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 9 とした。

<実施例 3 0 >

実施例 2 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が 7. 6 T o r r の F₂ガスと分圧が 7 5 2 T o r r の N₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 3 0 とした。

<実施例 3 1 >

実施例 2 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 7. 6 T o r r の F₂ガス雰囲気

中（温度100°C）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例31とした。

<実施例32>

実施例24と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38 TorrのHFガス雰囲気中（温度25°C）に1分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例32とした。

<実施例33>

実施例24と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのHFガスと分圧が752 TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例33とした。

<実施例34>

気相法により作製した平均粒径が100ÅのMgO粉末（宇部マテリアルズ製）を5重量%と、MgO成分のバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を75重量%及びエチルセルロースを2重量%と、溶媒としてα-テルビネオールを18重量%を混合して粉末含有膜用ペーストを調製した。このMgO粉末含有の膜用ペーストを用いて実施例24と同様にガラス基板の表面に膜本体を形成し、更に膜本体の表面を改質して膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例34とした。

<実施例35>

先ず厚さ3mmのガラス基板の表面にAgの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次いでMgO成分を含むバインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを98.75重量%とを混合して均一な膜用コーティング液を調製し、このコーティング液を上記ガラス基板上にスピンドルコート法により塗布して膜本体を成膜した。

次に上記ガラス基板を大気中で 60 °C に 30 分間保持して乾燥した後に、大気中で 580 °C に 10 分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が 152 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 35 とした。

<実施例 36 >

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 72 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 36 とした。

<実施例 37 >

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 3.8 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 1 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 37 とした。

<実施例 38 >

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 38 とした。

<実施例 39 >

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 60 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 39 とした。

<実施例 40 >

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ

化物層を形成した。このガラス基板を実施例40とした。

<実施例41>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンドル法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのF₂ガスと分圧が752 TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例41とした。

<実施例42>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンドル法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度100°C）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例42とした。

<実施例43>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンドル法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38 TorrのHFガス雰囲気中（温度25°C）に1分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例43とした。

<実施例44>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンドル法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのHFガスと分圧が752 TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例44とした。

<実施例45>

気相法により作製した平均粒径が100ÅのMgO粉末（宇部マテリアルズ製）を5重量%と、MgO成分のバインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを93.75重量%を混合して均一なMgO粉末含有の膜用コーティング液を調製した。このコーティング液を用いて実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体を形成し、更に膜本体の表面を

改質して膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例4.5とした。

〈实施例 4 6 〉

気相法により作製した平均粒径が 100 Å の MgO 粉末 (宇部マテリアルズ製) 5 g を、圧力が 152 Torr の F₂ ガス雰囲気中 (温度 25 °C) に 10 分間保持して MgO 粉末の表面を改質した、即ち MgO 粉末の表面をフッ化物層により被覆した。この MgO 粉末を実施例 4 6 の MgO 粉末とした。

一方、図3に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次に上記表面がフッ化物層により被覆されたMgO粉末を5重量%と、バインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を75重量%及びエチルセルロースを2重量%と、溶媒としてα-テルピネオールを18重量%を混合して膜用ペーストを調製し、この膜用ペーストを上記ガラス基板13上にスクリーン印刷法により塗布して膜体34aを形成した。更に上記ガラス基板13を大気中で150℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で580℃に10分間保持して焼成した。このガラス基板13を実施例46とした。

<案例 4-7>

実施例4-6と同一のMgO粉末を、圧力が72 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例4-6と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例4-7とした。

〈实施例 4-8〉

実施例4.6と同一のMgO粉末を、圧力が38 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に1分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例4.6と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例4.8とした。

〈实施例 4 9 〉

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が38 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例49とした。

<実施例50>

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が38 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に60分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例50とした。

<実施例51>

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が7.6 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例51とした。

<実施例52>

実施例46と同一のMgO粉末を、分圧が7.6 TorrのF₂ガスと分圧が752 TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例52とした。

<実施例53>

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が7.6 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度100°C）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例53とした。

<実施例 5 4 >

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、圧力が 3.8 Torr の HF ガス雰囲気中（温度 25°C）に 1 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 4 とした。

<実施例 5 5 >

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、分圧が 7.6 Torr の HF ガスと分圧が 75.2 Torr の N₂ ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25°C）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 5 とした。

<実施例 5 6 >

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、圧力が 7.6 Torr の BF₃ ガス雰囲気中（温度 25°C）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 6 とした。

<実施例 5 7 >

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、圧力が 7.6 Torr の SbF₃ ガス雰囲気中（温度 25°C）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 7 とした。

<実施例 5 8 >

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、分圧が 7.6 Torr の SF₆ ガス雰囲気中（温度 25°C）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 8 とした。

した。

<実施例 5 9 >

実施例 4 6 と同一の条件で MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成した。この MgO 粉末を実施例 5 9 の MgO 粉末とした。

一方、実施例 4 6 と同様にして前面ガラス基板の表面に表示電極及び透明誘電体層を形成した。次に上記表面がフッ化物層により被覆された MgO 粉末を 5 重量% と、バインダとしてマグネシウムジエトキシドを 1. 25 重量% と、溶媒としてエチルセロソルブを 93. 75 重量% を混合して膜用分散液を調製し、この膜用分散液を上記ガラス基板 13 上にスピンドル法により塗布して膜体を成膜した。更に上記ガラス基板を大気中で 60°C に 30 分間保持して乾燥した後に、大気中で 580°C に 10 分間保持して焼成した。このガラス基板を実施例 5 9 のガラス基板とした。

<実施例 6 0 >

実施例 5 9 と同一の MgO 粉末を、圧力が 72 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25°C）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 0 とした。

<実施例 6 1 >

実施例 5 9 と同一の MgO 粉末を、圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25°C）に 1 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 1 とした。

<実施例 6 2 >

実施例 5 9 と同一の MgO 粉末を、圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25°C）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 2 とした。

<実施例 6 3 >

実施例 5 9 と同一の MgO 粉末を、圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 60 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 3 とした。

<実施例 6 4 >

実施例 5 9 と同一の MgO 粉末を、圧力が 7.6 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 4 とした。

<実施例 6 5 >

実施例 5 9 と同一の MgO 粉末を、分圧が 7.6 Torr の F₂ ガスと分圧が 7.52 Torr の N₂ ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 5 とした。

<実施例 6 6 >

実施例 5 9 と同一の MgO 粉末を、圧力が 7.6 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 100 °C）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 6 とした。

<実施例 6 7 >

実施例 5 9 と同一の MgO 粉末を、圧力が 38 Torr の HF ガス雰囲気中（温度 25 °C）に 1 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 7 とした

○
<実施例 6 8 >

実施例 5 9 と同一の MgO 粉末を、分圧が 7.6 Torr の HF ガスと分圧が 752 Torr の N₂ ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 215°C）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 8 とした。

<実施例 6 9 >

バインダとしてトリフルオロ酢酸マグネシウムを用い、焼成温度を 500°C とすることを除いて、実施例 5 9 と同様にしてガラス基板上に膜体を形成した。この表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 9 とした。

<実施例 7 0 >

バインダとしてマグネシウムトリフルオロアセチルアセトネットを用いたことを除いて、実施例 6 9 と同様にしてガラス基板上に膜体を形成した。この表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 7 0 とした。

<実施例 7 1 >

バインダとしてマグネシウムヘキサフルオロアセチルアセトネットを用いたことを除いて、実施例 6 9 と同様にしてガラス基板上に膜体を形成した。この表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 7 1 とした。

<比較例 1 >

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成したが、この膜本体の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 1 とした。

<比較例 2 >

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成したが、この膜本体の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 2 とした。

○
<比較例 3 >

実施例 2 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成

し乾燥・焼成したが、この膜本体の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例3とした。

<比較例4>

実施例34と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この膜本体の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例4とした。

<比較例5>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成したが、この膜本体の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例5とした。

<比較例6>

実施例45と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成したが、この膜本体の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例6とした。

<比較例7>

表面を改質していないMgO粉末を用いて、ガラス基板の表面に実施例46と同様にスクリーン印刷法により膜体を形成した。上記MgO粉末及び上記ガラス基板を比較例7とした。

<比較例8>

表面を改質していないMgO粉末を用いて、ガラス基板の表面に実施例59と同様にスピンドルコート法により膜体を形成した。上記MgO粉末及び上記ガラス基板を比較例8とした。

<比較試験1及び評価>

実施例1～45及び比較例1～6のガラス基板上の膜本体表面に形成されたフッ化物層の厚さをX線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また膜本体の耐環境性はMgOが炭酸塩(MgCO₃)に変化する困難性で評価した。具体的には、炭酸塩層は温度が40°Cで湿度が90%の大気中に2週間放置した後に、X線光電子分光法によりMgO膜の深さ方向の元素分析を行い、炭

酸マグネシウム ($MgCO_3$) に由来するカーボンの確認される深さで評価した。この深さが浅い、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、保護膜が耐環境性に優れていことになる。

更に膜本体の放電開始電圧 (V_f) は実施例 1 ~ 45 及び比較例 1 ~ 6 のガラス基板をチャンバ内に設置し、このチャンバ内を排気後、400 Torr の He - 2% Xe 混合ガスで満たし、10 kHz の電圧を印加して測定した。

これらの測定結果を表 1 ~ 表 4 に示した。

【表1】

	膜本体(MgO)表面の改質条件							フッ化物層の厚さ(nm)	重環境性炭酸塩の厚さ(nm)	放電開始電圧Vf(V)			
	温度(°C)	時間(分)	ガスの種類及び分圧(Torr)										
			ガス	分圧	ガス	分圧							
実施例 1	25	10	F ₂	152	—	—	24	1	160				
実施例 2	25	10	F ₂	72	—	—	16	1	163				
実施例 3	25	1	F ₂	38	—	—	10	3	166				
実施例 4	25	10	F ₂	38	—	—	15	1	160				
実施例 5	25	60	F ₂	38	—	—	30	1	156				
実施例 6	25	10	F ₂	7.6	—	—	5	7	167				
実施例 7	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	6	10	163				
実施例 8	100	10	F ₂	7.6	—	—	22	1	157				
実施例 9	25	1	HF	38	—	—	5	12	169				
実施例 10	25	10	HF	7.6	N ₂	752	2	15	166				
実施例 11	25	10	BF ₃	7.6	—	—	4	10	165				
実施例 12	25	10	SbF ₅	7.6	—	—	5	7	165				
実施例 13	25	10	SF ₆	7.6	—	—	2	11	168				
比較例 1	—	—	—	—	—	—	未処理	17	172				

【表2】

	膜本体(MgO)表面の改質条件								フッ化物層 の厚さ (nm)	面環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)			
	温度 (°C)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧(Torr)											
			ガス	分圧	ガス	分圧								
実施例14	25	10	F ₂	152	—	—	—	10	1	155				
実施例15	25	10	F ₂	72	—	—	—	9	1	158				
実施例16	25	1	F ₂	38	—	—	—	5	1	162				
実施例17	25	10	F ₂	38	—	—	—	9	1	158				
実施例18	25	60	F ₂	38	—	—	—	17	1	157				
実施例19	25	10	F ₂	7.6	—	—	—	4	3	162				
実施例20	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	—	4	6	163				
実施例21	100	10	F ₂	7.6	—	—	—	10	1	156				
実施例22	25	1	HF	38	—	—	—	2	7	160				
実施例23	25	10	HF	7.6	N ₂	752	—	1	7	160				
比較例2	—	—	—	—	—	—	未処理	10	10	165				

【表3】

	膜本体(MgO)表面の改質条件						フッ化物層の厚さ(nm)	耐環境性 保護層の厚さ(nm)	放電開始電圧V _f (V)			
	温度(°C)	時間(分)	ガスの種類及び分圧(Torr)									
			ガス	分圧	ガス	分圧						
実施例24	25	10	F ₂	152	—	—	36	2	182			
実施例25	25	10	F ₂	72	—	—	24	2	184			
実施例26	25	1	F ₂	38	—	—	12	5	189			
実施例27	25	10	F ₂	38	—	—	20	3	185			
実施例28	25	60	F ₂	38	—	—	44	1	179			
実施例29	25	10	F ₂	7.6	—	—	8	10	190			
実施例30	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	8	12	184			
実施例31	100	10	F ₂	7.6	—	—	30	1	180			
実施例32	25	1	HF	38	—	—	6	15	190			
実施例33	25	10	HF	7.6	N ₂	752	4	20	189			
実施例34	25	10	F ₂	152	—	—	420	5	188			
比較例3	—	—	—	—	—	—	未処理	22	196			
比較例4	—	—	—	—	—	—	未処理	510	201			

【表4】

	膜本体(MgO)表面の改質条件							耐環境性	放電開始電圧 Vf (V)		
	温度 (°C)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧(Torr)								
			ガス	分圧	ガス	分圧					
実施例35	25	10	F ₂	152	—	—	42	2	180		
実施例36	25	10	F ₂	72	—	—	20	4	185		
実施例37	25	1	F ₂	38	—	—	8	7	190		
実施例38	25	10	F ₂	38	—	—	26	4	185		
実施例39	25	60	F ₂	38	—	—	35	2	183		
実施例40	25	10	F ₂	7.6	—	—	12	8	190		
実施例41	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	14	10	184		
実施例42	100	10	F ₂	7.6	—	—	30	3	183		
実施例43	25	1	HF	38	—	—	6	18	190		
実施例44	25	10	HF	7.6	N ₂	752	6	18	191		
実施例45	25	10	F ₂	152	—	—	510	7	189		
比較例 5	—	—	—	—	—	—	未測定	30	195		
比較例 6	—	—	—	—	—	—	未測定	560	200		

表1～表4から明らかなように、比較例1～3及び5では炭酸塩(MgCO₃)が17nm, 10nm, 22nm及び30nmとかなり厚く膜本体表面に形成され、MgO粉末を含んだ比較例4及び6では炭酸塩(MgCO₃)がほぼ膜本体全体に形成されたのに対し、実施例1～45ではそれぞれ対応する比較例よりも小さい値を示し、1～20nmと薄くなった。また膜本体の表面に形成されたフッ

化物層の厚さが厚いほど炭酸塩の厚さが薄くなることが判った。

また放電開始電圧は比較例1及び2では172及び165Vであったのに対し、比較例1及び2に対応する実施例1～23では155～169Vと若干低くなり、比較例3～6では195～201Vであったのに対し、比較例3～6に対応する実施例24～45では179～191Vと低くなつた。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判つた。

＜比較試験2及び評価＞

実施例46～71、比較例7及び比較例8のMgO粉末の表面に形成されたフッ化物層の厚さを測定することは、MgO粉末が微細であるため困難であった。そこで参考として同様の条件で処理したMgOスパッタ膜表面のフッ化物層の厚さを、X線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行つて測定した。

またMgO粉末の耐環境性は上記比較試験1と同様にMgOの炭酸塩(MgCO₃)に変化する困難性で評価した。具体的には、MgO粉末表面の炭酸塩層は、温度が40°Cで湿度が90%の大気中に2週間放置した後、赤外分光法(FT-IR)の拡散反射法により炭酸塩に由来する1450cm⁻¹付近のピークの吸光度を相対値(a.u. : 任意単位)で表して評価した。上記吸光度の相対値が小さい、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、MgO粉末が耐環境性に優れていることになる。更にMgO膜の放電開始電圧(V_f)は上記比較試験1と同様にして測定した。これらの測定結果を表5及び表6に示した。

【表5】

	粉末(MgO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩 (a.u.)	放電開始 電圧 Vf (V)			
	温度 (°C)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧(Torr)									
			ガス	分圧	ガス	分圧						
実施例46	25	10	F ₂	152	—	—	10	10	179			
実施例47	25	10	F ₂	72	—	—	9	9	180			
実施例48	25	1	F ₂	38	—	—	5	25	187			
実施例49	25	10	F ₂	38	—	—	9	10	185			
実施例50	25	60	F ₂	38	—	—	17	7	180			
実施例51	25	10	F ₂	7.6	—	—	4	48	186			
実施例52	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	4	48	181			
実施例53	100	10	F ₂	7.6	—	—	10	3	181			
実施例54	25	1	HF	38	—	—	2	65	187			
実施例55	25	10	HF	7.6	N ₂	752	1	58	186			
実施例56	25	10	BF ₃	7.6	—	—	3	49	186			
実施例57	25	10	SbF ₅	7.6	—	—	3	47	185			
実施例58	25	10	SF ₆	7.6	—	—	1	53	187			
比較例 7	—	—	—	—	—	—	未處理	78	195			

【表6】

	粉末(MgO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩 (a.u.)	放電開始 電圧 Vf (V)			
	温度 (°C)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧(Torr)									
			ガス	分圧	ガス	分圧						
実施例59	25	10	F ₂	152	—	—	10	10	177			
実施例60	25	10	F ₂	72	—	—	9	9	179			
実施例61	25	1	F ₂	38	—	—	5	25	185			
実施例62	25	10	F ₂	38	—	—	9	10	180			
実施例63	25	60	F ₂	38	—	—	17	7	177			
実施例64	25	10	F ₂	7.6	—	—	4	48	188			
実施例65	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	4	48	180			
実施例66	100	10	F ₂	7.6	—	—	10	3	179			
実施例67	25	1	HF	38	—	—	2	65	185			
実施例68	25	10	HF	7.6	N ₂	752	1	58	183			
実施例69	25	10	F ₂	152	—	—	10	10	170			
実施例70	25	10	F ₂	152	—	—	10	10	172			
実施例71	25	10	F ₂	152	—	—	10	10	171			
比較例 8	—	—	—	—	—	—	未測	78	196			

表5及び表6から明らかなように、炭酸塩 (MgCO₃) が比較例7及び8では78とかなり多くMgO粉末表面に形成されたのに対し、実施例46～71では、3～65とかなり少なくなった。またMgO粉末 (MgOスパッタ膜) の表面に形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど炭酸塩が少なくなることが判った。

また放電開始電圧は比較例7及び8では195V及び196Vであったのに対し、実施例46～71では170～188Vと低くなつた。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判つた。

<実施例101～128>

MgO粉末をCaO粉末に替えたことを除いて、実施例1～14, 16, 18, 21, 23, 24, 26, 28, 31, 33, 34, 37, 39, 42及び44と同様に、ガラス基板の表面に膜本体をそれぞれ形成し、膜本体の表面にフッ化物層をそれぞれ形成した。これらのガラス基板を実施例101～128とした。

<実施例129～153>

気相法により作製したMgO粉末（平均粒径：100Å）を水中合成法により作製したCaO粉末（平均粒径：500Å）に替えたことを除いて、実施例46～63及び65～71と同様に、フッ化物層によりCaO粉末を被覆し、このCaO粉末を用いてガラス基板の表面に膜体を形成した。上記フッ化物層にて被覆されたCaO粉末及びガラス基板をそれぞれ実施例129～153とした。

<比較例101～104>

MgO粉末をCaO粉末に替えたことを除いて、比較例1～3及び5と同様に、ガラス基板の表面に膜本体をそれぞれ形成し、膜本体の表面を改質しなかつた。これらのガラス基板を比較例101～104とした。

<比較例105及び106>

気相法により作製したMgO粉末（平均粒径：100Å）を水中合成法により作製したCaO粉末（平均粒径：500Å）に替えたことを除いて、比較例7及び8と同様に、表面を改質していないCaO粉末を用いてガラス基板の表面に膜体を形成した。これらのCaO粉末及びガラス基板をそれぞれ比較例105及び106とした。

<比較試験3及び評価>

実施例101～128及び比較例101～104のガラス基板上の膜本体表面に形成されたフッ化物層の厚さをX線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行つて測定した。

また膜本体の耐環境性は、CaOが炭酸塩 ($CaCO_3$) に変化する困難性で評価した。具体的には、炭酸塩層は、温度40°Cで、湿度が90%の大気中 (CO₂濃度: 約300 ppm) に2週間放置した後に、X線光電子分光法により膜本体の深さ方向の元素分析を行い、炭酸カルシウム ($CaCO_3$) に由来するカーボンの確認される深さで評価した。この深さが浅い、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、保護膜が耐環境性に優れていることになる。

更に膜本体の放電開始電圧 (V_f) は、実施例101～128及び比較例101～104のガラス基板をチャンバ内に設置し、このチャンバ内を排気後、400 TorrのHe-2%Xe混合ガスで満たし、10 kHzの電圧を印加して測定した。これらの測定結果を表7及び表8に示した。

【表7】

	膜本体(CaO)表面の改質条件							フッ化物層 の厚さ (nm)	表面導性 膜層の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 V _f (V)			
	温度 (°C)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧(Torr)										
			ガス	分圧	ガス	分圧							
実施例101	25	10	F ₂	152	—	—	30	1	165				
実施例102	25	10	F ₂	72	—	—	18	1	162				
実施例103	25	1	F ₂	38	—	—	15	1	160				
実施例104	25	10	F ₂	38	—	—	12	2	162				
実施例105	25	60	F ₂	38	—	—	26	1	158				
実施例106	25	10	F ₂	7.6	—	—	5	10	172				
実施例107	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	10	7	170				
実施例108	100	10	F ₂	7.6	—	—	25	2	163				
実施例109	25	1	HF	38	—	—	10	8	174				
実施例110	25	10	HF	7.6	N ₂	752	3	10	172				
実施例111	25	10	BF ₃	7.6	—	—	4	12	170				
実施例112	25	10	SbF ₅	7.6	—	—	8	5	166				
実施例113	25	10	SF ₆	7.6	—	—	8	6	167				
比較例101	—	—	—	—	—	—	未測定	20	180				

【表8】

	膜本体(CaO)表面の改質条件						フッ化物層の厚さ (nm)	炭酸塩の厚さ (nm)	放電開始電圧 Vf (V)			
	温度 (°C)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧(Torr)									
			ガス	分圧	ガス	分圧						
実施例114	25	10	F ₂	152	—	—	15	1	160			
実施例115	25	1	F ₂	38	—	—	6	3	162			
実施例116	25	60	F ₂	38	—	—	17	1	158			
実施例117	100	10	F ₂	7.6	—	—	13	1	160			
実施例118	25	10	HF	7.6	N ₂	752	4	3	163			
実施例119	25	10	F ₂	152	—	—	43	2	185			
実施例120	25	1	F ₂	38	—	—	19	5	191			
実施例121	25	60	F ₂	38	—	—	37	3	180			
実施例122	100	10	F ₂	7.6	—	—	33	4	188			
実施例123	25	10	HF	7.6	N ₂	752	10	8	194			
実施例124	25	10	F ₂	152	—	—	37	3	180			
実施例125	25	1	F ₂	38	—	—	20	3	182			
実施例126	25	60	F ₂	38	—	—	40	2	176			
実施例127	100	10	F ₂	7.6	—	—	35	2	179			
実施例128	25	10	HF	7.6	N ₂	752	8	10	191			
比較例102	—	—	—	—	—	—	未測定	20	200			
比較例103	—	—	—	—	—	—	未測定	25	205			
比較例104	—	—	—	—	—	—	未測定	23	206			

表7および表8から明らかのように、比較例101～104では、炭酸塩(CaCO₃)が20nm及び25nmとかなり厚く膜本体表面に形成されたのに対し、実施例101～128では、1～12nmと薄くなつた。また膜本体の表面に形成されたフッ化物の厚さが厚いほど炭酸塩の厚さが薄くなつた。

更に放電開始電圧は比較例101では、180Vであったのに対して、比較例

101に対応する実施例101～113では、158～174Vと若干低くなり、比較例102～104では、200～206Vであったのに対し、比較例102～104に対応する実施例114～128では、158～194Vと低くなつた。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判つた。

<比較試験4及び評価>

実施例129～153、比較例105及び106のCaO粉末の表面に形成されたフッ化物層の厚さを測定することは、CaO粉末が微細であるため困難であった。そこで参考として同様の条件で処理したCaOスパッタ膜表面のフッ化物層の厚さを、X線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行つて測定した。

またCaO粉末の耐環境性は、上記比較試験3と同様にCaOの炭酸塩(CaCO₃)に変化する困難性で評価した。具体的には、CaO粉末表面の炭酸塩層は、温度が40°Cで、湿度が90%の大気中(CO₂濃度:約300ppm)に2週間放置した後、赤外分光法(FT-IR)の拡散反射法により炭酸塩に由来する1450cm⁻¹付近のピークの吸光度を相対値(a.u.:任意単位)で表して評価した。上記吸光度の相対値が小さい、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、CaO粉末が耐環境性に優れていることになる。更に、膜体の放電開始電圧(V_f)は、上記比較試験3と同様にして測定した。これらの測定結果を表9及び表10に示した。

【表9】

	粉末(CaO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩 (a.u.)	放電開始 電圧 Vf (V)			
	温度 (°C)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧(Torr)									
			ガス	分圧	ガス	分圧						
実施例129	25	10	F ₂	152	—	—	15	9	183			
実施例130	25	10	F ₂	72	—	—	11	21	181			
実施例131	25	1	F ₂	38	—	—	6	20	190			
実施例132	25	10	F ₂	38	—	—	15	12	183			
実施例133	25	60	F ₂	38	—	—	17	8	180			
実施例134	25	10	F ₂	7.6	—	—	10	25	185			
実施例135	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	9	24	196			
実施例136	100	10	F ₂	7.6	—	—	13	15	195			
実施例137	25	1	HF	38	—	—	4	40	195			
実施例138	25	10	HF	7.6	N ₂	752	4	52	196			
実施例139	25	10	BF ₃	7.6	—	—	8	33	188			
実施例140	25	10	SbF ₆	7.6	—	—	6	40	190			
実施例141	25	10	SF ₄	7.6	—	—	5	38	191			
比較例105	—	—	—	—	—	—	未測定	92	206			

【表10】

	粉末(CaO)表面の改質条件						フッ化物層の厚さ(nm)	面電導性 炭酸塩(a.u.)	放電開始電圧Vf(V)			
	温度(°C)	時間(分)	ガスの種類及び分圧(Torr)									
			ガス	分圧	ガス	分圧						
実施例142	25	10	F ₂	152	—	—	15	9	180			
実施例143	25	10	F ₂	72	—	—	11	21	185			
実施例144	25	1	F ₂	38	—	—	6	20	186			
実施例145	25	10	F ₂	38	—	—	15	12	180			
実施例146	25	60	F ₂	38	—	—	17	8	176			
実施例147	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	9	24	188			
実施例148	100	10	F ₂	7.6	—	—	13	15	180			
実施例149	25	1	HF	38	—	—	4	40	189			
実施例150	25	10	HF	7.6	N ₂	752	4	52	192			
実施例151	25	10	F ₂	152	—	—	15	9	176			
実施例152	25	10	F ₂	152	—	—	15	9	179			
実施例153	25	10	F ₂	152	—	—	15	9	183			
比較例106	—	—	—	—	—	—	未測	92	199			

表9及び表10から明らかのように、炭酸塩が比較例105及び106では、92とかなり多くCaO粉末表面に形成されたのに対し、実施例129～153では、8～52とかなり少なくなった。またCaO粉末(CaOスパッタ膜)の表面の形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど炭酸塩が少なくなった。

更に放電開始電圧は、比較例105及び106では、206及び199Vであ

ったのに対し、実施例129～153では、176～196Vと低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判った。

<実施例201～227>

先ず図1に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次にこのガラス基板13を大気中で150°Cに30分間保持して乾燥した後に、大気中で550°Cに30分間保持して焼成した。

実施例101と同様の操作で、ガラス基板の表面に表11に示す各種蒸着材を用いて膜本体（蒸着膜）を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を表11に示すそれぞれの条件で膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。これらガラス基板をそれぞれ実施例201～227とした。なお、実施例224～227では、MgOにLaB₆、La₂O₃、Sc₂O₃及びY₂O₃をそれぞれ2mol 1%添加した蒸着材を用いて成膜し、フッ素改質を行った。

<実施例228～250>

水中合成法により作製した酸化物粉末（平均粒径：約500Å、）5gを、表12に示す条件下でフッ素化処理し、酸化物粉末の表面を改質した。即ち酸化物粉末の表面をフッ化物層により被覆した。これらの酸化物粉末を実施例228～250の酸化物粉末とした。

一方、図3に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（厚さ5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次いで上記表面がフッ化物層により被覆された酸化物粉末を5重量%と、バインダとして有機酸化合物1.25重量%（焼成後、表12のバインダの欄に示す酸化物となる。）と、溶媒としてエチルセロソルブを93.75重量%とを混合して膜用分散液を調製した。次にこの分散液を上記ガラス基板13にスピンドル法により塗布して膜体（スピンドル膜）を成膜した。更に上記ガラス基板を大気中で60°Cに30分間保持して乾燥した後に、大気中で580°Cに10分間保持

して焼成した。これらのガラス基板を実施例228～250のガラス基板とした。

<比較例201～227>

実施例201～227と同様にガラス基板に、それぞれ膜本体（蒸着膜）を電子ビーム蒸着法により形成したが、膜本体の表面は改質しなかった。これらのガラス基板を比較例201～B227とした。

<比較例228～250>

表面を改質していない酸化物粉末を用いて、ガラス基板の表面に実施例228～250と同様に、スピンドルコート法により膜体（酸化物膜）を形成した。上記酸化物粉末及び上記ガラス基板を比較例228～250とした。

<比較試験5及び評価>

実施例201～227及び比較例201～227のガラス基板上の膜本体（酸化物の蒸着膜）表面に形成されたフッ化物層の厚さをX線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また膜本体の耐環境性は、膜本体が炭酸塩に変化する困難性で評価した。具体的には、炭酸塩層は、温度40℃で、湿度が90%の大気中（CO₂濃度：約300ppm）に2週間放置した後に、X線光電子分光法により膜本体の深さ方向の元素分析を行い、炭酸塩に由来するカーボンの確認される深さで評価した。この深さが浅い、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、保護膜が耐環境性に優れていることになる。

更に膜の放電開始電圧（V_f）は、実施例201～227及び比較例201～227のガラス基板をチャンバ内に設置し、このチャンバ内を排気後、400TorrのHe-2%Xe混合ガスで満たし、10kHzの電圧を印加して測定した。これらの測定結果を表11及び表12に示した。

【表11】

	蒸着材	膜本体表面の改質条件				フッ化物 層の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
		温度 (°C)	時間 (分)	カスの 種類	カスの 分圧 (Torr)			
実施例201	SrO	25	1	HF	38	16	1	160
実施例202	BaO	//	//	//	//	15	1	165
実施例203	(Ca·Sr)O	//	//	//	//	12	2	155
実施例204	(Mg·Sr)O	//	//	//	//	10	2	156
実施例205	(Sr·Ba)O	//	//	//	//	16	1	160
実施例206	Y ₂ O ₃	//	//	//	//	8	2	192
実施例207	Gd ₂ O ₃	//	//	//	//	6	1	188
実施例208	Dy ₂ O ₃	//	//	//	//	5	2	182
実施例209	CeO ₂	//	//	//	//	10	2	190
実施例210	La ₂ O ₃	//	//	//	//	7	4	176
実施例211	Yb ₂ O ₃	//	//	//	//	7	3	178
実施例212	MgGd ₂ O ₄	//	//	//	//	7	3	182
実施例213	MgY ₂ O ₄	//	//	//	//	8	3	176
実施例214	MgLa ₂ O ₄	//	//	//	//	6	2	172
実施例215	CaGd ₂ O ₄	//	//	//	//	5	1	185
実施例216	CaY ₂ O ₄	//	//	//	//	7	1	181
実施例217	CaLa ₂ O ₄	//	//	//	//	9	2	180
実施例218	SrGd ₂ O ₄	//	//	//	//	10	4	171
実施例219	SrY ₂ O ₄	//	//	//	//	10	4	168
実施例220	SrLa ₂ O ₄	//	//	//	//	12	3	174
実施例221	BaGd ₂ O ₄	//	//	//	//	15	3	177
実施例222	BaY ₂ O ₄	//	//	//	//	18	1	182
実施例223	BaLa ₂ O ₄	//	//	//	//	16	1	180
実施例224	MgO:LaB ₆	//	//	//	//	10	2	162
実施例225	MgO:La ₂ O ₃	//	//	//	//	8	4	158
実施例226	MgO:Sc ₂ O ₃	//	//	//	//	12	5	157
実施例227	MgO:Y ₂ O ₃	//	//	//	//	12	2	158

【表12】

	蒸着材	膜本体表面の改質条件				フッ化物層の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
		温度 (°C)	時間 (分)	ガスの 種類	ガスの 分圧 (Torr)			
比較例201	SrO	—	—	—	—	—	22	185
比較例202	BaO	—	—	—	—	—	28	186
比較例203	(Ca·Sr)O	—	—	—	—	—	25	179
比較例204	(Mg·Sr)O	—	—	—	—	—	22	176
比較例205	(Sr·Ba)O	—	—	—	—	—	25	191
比較例206	Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	18	213
比較例207	Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	20	206
比較例208	Dy ₂ O ₃	—	—	—	—	—	25	200
比較例209	CeO ₂	—	—	—	—	—	16	198
比較例210	La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	19	190
比較例211	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	26	208
比較例212	MgGd ₂ O ₄	—	—	—	—	—	16	212
比較例213	MgY ₂ O ₄	—	—	—	—	—	18	190
比較例214	MgLa ₂ O ₄	—	—	—	—	—	26	185
比較例215	CaGd ₂ O ₄	—	—	—	—	—	14	187
比較例216	CaY ₂ O ₄	—	—	—	—	—	16	189
比較例217	CaLa ₂ O ₄	—	—	—	—	—	20	192
比較例218	SrGd ₂ O ₄	—	—	—	—	—	22	192
比較例219	SrY ₂ O ₄	—	—	—	—	—	27	185
比較例220	SrLa ₂ O ₄	—	—	—	—	—	18	195
比較例221	BaGd ₂ O ₄	—	—	—	—	—	16	202
比較例222	BaY ₂ O ₄	—	—	—	—	—	14	201
比較例223	BaLa ₂ O ₄	—	—	—	—	—	24	206
比較例224	MgO:LaB ₆	—	—	—	—	—	18	188
比較例225	MgO:La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	14	180
比較例226	MgO:Sc ₂ O ₃	—	—	—	—	—	16	182
比較例227	MgO:Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	16	186

表11及び表12から明らかなように、比較例201～227では炭酸塩が1

4 nm～28 nmとかなり厚く膜本体表面に形成されたのに対し、実施例201～227では1～5 nmと薄くなつた。また実施例201～227では膜本体の表面に形成されたフッ化物の厚さが厚いほど炭酸塩の厚さが薄くなつた。

更に放電開始電圧は、比較例201～227では176～213 Vであったのに対して、比較例201～227に対応する実施例201～227では155～192 Vと若干低くなつた。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判つた。

＜比較試験6及び評価＞

実施例228～250、比較例228及び250の酸化物粉末の表面に形成されたフッ化物層の厚さを測定することは、酸化物粉末が微細であるため困難であつた。そこで参考として同様の条件で処理したスパッタ膜表面のフッ化物層の厚さを、X線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行つて測定した。

また酸化物粉末の耐環境性は、上記比較試験5と同様に炭酸塩に変化する困難性で評価した。具体的には、酸化物粉末表面の炭酸塩層は、温度が40°Cで、湿度が90%の大気中(CO_2 濃度：約300 ppm)に2週間放置した後、赤外分光法(FT-IR)の拡散反射法により炭酸塩に由来する 1450 cm^{-1} 付近のピークの吸光度を相対値(a. u. : 任意単位)で表して評価した。上記吸光度の相対値が小さい、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、酸化物粉末が耐環境性に優れていることになる。更に、膜体の放電開始電圧(V_f)は、上記比較試験5と同様にして測定した。これらの測定結果を表13及び表14に示した。

【表13】

	膜用分散液		酸化物粉末表面の改質条件					フッ化物層の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩 (a.u.)	放電開始電圧 Vf (V)
	酸化物 粉末	バインダ	温度 (°C)	時間 (分)	ガスの 種類	ガスの 分圧 (Torr)				
実施例228	SrO	SrO	25	10	HF/N ₂	8/752	6	18	183	
実施例229	BaO	BaO	〃	〃	〃	〃	7	16	198	
実施例230	(Ca·Sr)O	(Ca·Sr)O	〃	〃	〃	〃	8	25	180	
実施例231	(Mg·Sr)O	(Mg·Sr)O	〃	〃	〃	〃	5	17	185	
実施例232	(Sr·Ba)O	(Sr·Ba)O	〃	〃	〃	〃	6	18	184	
実施例233	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	〃	〃	〃	〃	4	16	216	
実施例234	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	〃	〃	〃	〃	5	20	201	
実施例235	Dy ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	〃	〃	〃	〃	6	20	206	
実施例236	Dy ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	〃	〃	〃	〃	8	31	210	
実施例237	CeO ₂	CeO ₂	〃	〃	〃	〃	7	32	221	
実施例238	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	〃	〃	〃	〃	5	25	209	
実施例239	MgGd ₂ O ₄	MgGd ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	4	20	209	
実施例240	MgY ₂ O ₄	MgY ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	3	18	196	
実施例241	MgLa ₂ O ₄	MgLa ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	4	25	198	
実施例242	CaGd ₂ O ₄	CaGd ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	5	22	195	
実施例243	CaY ₂ O ₄	CaY ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	6	16	193	
実施例244	CaLa ₂ O ₄	CaLa ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	8	14	190	
実施例245	SrGd ₂ O ₄	SrGd ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	8	26	186	
実施例246	SrY ₂ O ₄	SrY ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	9	20	189	
実施例247	SrLa ₂ O ₄	SrLa ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	10	21	194	
実施例248	BaGd ₂ O ₄	BaGd ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	11	23	197	
実施例249	BaY ₂ O ₄	BaY ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	7	27	203	
実施例250	BaLa ₂ O ₄	BaLa ₂ O ₄	〃	〃	〃	〃	11	19	200	

【表14】

	膜用分散液		酸化物粉末表面の改質条件				フッ化物層の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩 (a.u.)	放電開始電圧 Vf (V)
	酸化物 粉末	バインダ	温度 (°C)	時間 (分)	ガスの 種類	ガスの 分圧 (Torr)			
比較例228	SrO	SrO	—	—	—	—	—	101	201
比較例229	BaO	BaO	—	—	—	—	—	103	213
比較例230	(Ca·Sr)O	(Ca·Sr)O	—	—	—	—	—	92	196
比較例231	(Mg·Sr)O	(Mg·Sr)O	—	—	—	—	—	90	190
比較例232	(Sr·Ba)O	(Sr·Ba)O	—	—	—	—	—	106	198
比較例233	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	100	232
比較例234	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	115	216
比較例235	Dy ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	—	—	—	—	—	121	218
比較例236	Dy ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	—	—	—	—	—	130	230
比較例237	CeO ₂	CeO ₂	—	—	—	—	—	140	232
比較例238	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	121	240
比較例239	MgGd ₂ O ₄	MgGd ₂ O ₄	—	—	—	—	—	120	216
比較例240	MgY ₂ O ₄	MgY ₂ O ₄	—	—	—	—	—	109	200
比較例241	MgLa ₂ O ₄	MgLa ₂ O ₄	—	—	—	—	—	98	209
比較例242	CaGd ₂ O ₄	CaGd ₂ O ₄	—	—	—	—	—	95	212
比較例243	CaY ₂ O ₄	CaY ₂ O ₄	—	—	—	—	—	107	210
比較例244	CaLa ₂ O ₄	CaLa ₂ O ₄	—	—	—	—	—	112	199
比較例245	SrGd ₂ O ₄	SrGd ₂ O ₄	—	—	—	—	—	96	196
比較例246	SrY ₂ O ₄	SrY ₂ O ₄	—	—	—	—	—	89	196
比較例247	SrLa ₂ O ₄	SrLa ₂ O ₄	—	—	—	—	—	80	200
比較例248	BaGd ₂ O ₄	BaGd ₂ O ₄	—	—	—	—	—	92	212
比較例249	BaY ₂ O ₄	BaY ₂ O ₄	—	—	—	—	—	96	210
比較例250	BaLa ₂ O ₄	BaLa ₂ O ₄	—	—	—	—	—	108	211

表13及び表14から明らかなように、比較例228～250では、炭酸塩が

80～140とかなり多く酸化物粉末表面に形成されたのに対し、実施例228～250では、14～32とかなり少なくなった。

また放電開始電圧は、比較例228～250では190～240Vであったのに対し、比較例228～250に対応する実施例228～250では180～221Vと低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判った。

<実施例301>

先ず図1に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次いでこのガラス基板13を大気中で150℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で550℃に30分間保持して焼成した。

次に純度が99.8%のMgO焼結体ペレットを真空中で電子ビーム蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着して膜本体14aを形成した。この膜本体14の成膜条件は、加速電圧が15kV、蒸着圧力が 1×10^{-3} Pa、蒸着距離が600mmであった。このガラス基板13を大気に暴露した後に、膜本体14aをガラス基板13とともに大気中で350℃の温度で1時間焼成して、膜本体14aを活性化させた。このガラス基板13を実施例301とした。

<実施例302>

膜本体の焼成温度を400℃としたことを除いて、実施例301と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を実施例302とした。

<実施例303>

膜本体の焼成温度を450℃にしたことを除いて、実施例301と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を実施例303とした。

<実施例304>

膜本体の焼成温度を400℃とし、焼成時間を10分間としたことを除いて、実施例301と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を実施例304とした。

<実施例 305>

膜本体の焼成温度を400°Cとし、焼成時間を5時間としたことを除いて、実施例301と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を実施例305とした。

<実施例 306>

実施例304と同様にして得られたガラス基板を圧力が38 TorrのHFガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例306とした。

<実施例 307>

蒸着後、大気に暴露させず、かつ加热による活性化を行わなかったこと以外は実施例306と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を実施例307とした。

<比較例 301>

膜本体を焼成しなかった（未加热）ことを除いて、実施例301と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例301とした。

<比較試験 7 及び評価>

実施例301～307及び比較例1のガラス基板を大気中に放置して所定時間毎に膜本体の汚染量（汚染とは主に大気中のH₂O及びCO₂による汚染をいう。）をそれぞれ測定した。汚染量は上記各ガラス基板を真空チャンバ内で室温から1000°Cまで加熱し、このときのチャンバ内の圧力変化をモニタし、室温から1000°Cまでの概算の総脱ガス量として求めた。その結果を図6～図8に示す。

図6から明らかなように、比較例301では大気中に放置すると急激に汚染量が増大するのに対し、実施例301～303では汚染量の増大する割合が小さかった。また焼成温度を高くした実施例303の方が焼成温度が低い実施例301より汚染量の増大する割合が小さくなることが判った。

図7から明らかなように、焼成時間の長い実施例306の方が焼成時間の短い実施例304より汚染量の増大する割合が小さくなることが判った。

図8から明らかなように、フッ素化処理を行うと、極端に汚染量の増大する割

合が小さくなり、また大気に暴露させずにフッ素化処理を行った方がその効果は更に大きいことが判った。

<実施例 401>

先ず図5に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次いでこのガラス基板13を大気中で150°Cに30分間保持して乾燥した後に、大気中で550°Cに30分間保持して焼成した。

次に純度が99.8%のMgO焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着してMgOからなる保護膜54を形成した。この保護膜54の成膜条件は、加速電圧が15kV、蒸着圧力が 1×10^{-3} Pa、蒸着距離が600mmであった。更にこのガラス基板13を圧力が152TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持して保護膜14の表面を改質し、保護膜54の表面にフッ化物層55を形成した。このガラス基板13を実施例401とした。

<実施例 402>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が76TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例402とした。

<実施例 403>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に1分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例403とした。

<実施例 404>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成し

た。このガラス基板を実施例404とした。

<実施例405>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に60分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例405とした。

<実施例406>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例406とした。

<実施例407>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が7.6TorrのF₂ガスと分圧が752TorrのN₂ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25°C）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例407とした。

<実施例408>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中（温度100°C）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例408とした。

<実施例409>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのHFガス雰囲気中（温度25°C）に1分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例409とした。

<実施例410>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形

成した後に、このガラス基板を分圧が 7. 6 Torr の H F ガスと分圧が 7 5 2 Torr の N₂ ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 0 とした。

<実施例 4 1 1 >

実施例 4 0 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7. 6 Torr の B F₃ ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 1 とした。

<実施例 4 1 2 >

実施例 4 0 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7. 6 Torr の S b F₃ ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 2 とした。

<実施例 4 1 3 >

実施例 4 0 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7. 6 Torr の S F₆ ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 3 とした。

<実施例 4 1 4 >

先ず実施例 4 0 1 と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が 9 9. 9 9 % (4 N) の 5 インチサイズの Mg O ターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように保護膜を形成する。この保護膜の成膜条件は、高周波出力が 1 kW、スパッタ圧力が 1. 3 3 P a、アルゴンガスに対する酸素濃度が 1 0 %、基板温度が 1 5 0 °C であった。

次に上記実施例 4 0 1 と同様にガラス基板を F₂ ガス雰囲気中保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 4 とした。

<実施例 4 1 5 >

実施例 4 1 4 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 Torr の H F ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 5 とした。

<実施例 4 1 6 >

先ず厚さ 3 mm の前面ガラス基板 1 3 の表面に A g の表示電極 1 6（膜厚 5 μ m）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層（膜厚 2 0 μ m）をスクリーン印刷法により形成した。次いで Mg O 成分を含むバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を 7 9 重量% と、Mg O 成分を含まないバインダとしてエチルセルロースを 2 重量% と、溶媒として α -テルビネオールを 1 9 重量% を混合して Mg O ベーストを調製し、この Mg O ベーストを上記ガラス基板上にスクリーン印刷法により塗布して保護膜を形成した。

次に上記ガラス基板を大気中で 1 5 0 °C に 3 0 分間保持して乾燥した後に、大気中で 5 5 0 °C に 3 0 分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が 1 5 2 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 6 とした。

<実施例 4 1 7 >

実施例 4 1 6 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 Torr の H F ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 7 とした。

<実施例 4 1 8 >

気相法により作製した平均粒径が 1 0 0 Å の Mg O 粉末（宇部マテリアルズ製）を 5 重量% と、Mg O 成分のバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を 7 5 重量% 及びエチルセルロースを 2 重量% と、溶媒として α -テルビネオールを 1 8 重量% を混合して粉末含有 Mg O ベーストを調製した。この粉末含有 Mg O ベーストを用いて実施例 4 1 6 と同様にガラス

基板の表面に保護膜を形成し、更に保護膜の表面を改質して保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例418とした。

<実施例419>

先ず厚さ3mmのガラス基板の表面にAgの表示電極16(膜厚5μm)をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層(膜厚20μm)をスクリーン印刷法により形成した。次いでMgO成分を含むバインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを98.75重量%とを混合して均一なMgOコーティング液を調製し、このコーティング液を上記ガラス基板上にスピンドルコート法により塗布して保護膜を成膜した。

次に上記ガラス基板を大気中で60°Cに30分間保持して乾燥した後に、大気中で580°Cに10分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が152TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25°C)に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例419とした。

<実施例420>

実施例419と同様にガラス基板の表面に保護膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのHFガス雰囲気中(温度25°C)に1分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例420とした。

<実施例421>

気相法により作製した平均粒径が100ÅのMgO粉末(宇部マテリアルズ製)を5重量%と、MgO成分のバインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを93.75重量%を混合して均一な粉末含有MgOコーティング液を調製した。このコーティング液を用いて実施例419と同様にガラス基板の表面に保護膜を形成し、更に保護膜の表面を改質して保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例421とした。

<実施例422>

実施例401と同様に純度が99.5%以上のCaOの焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法によりガラス基板の透明誘電体層表面を覆うように蒸着してCaOからなる保護膜を形成した。次にこのガラス基板を実施例409と同様にして圧力が38TorrのHFガス雰囲気中(温度25°C)に1分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例422とした。

<実施例423>

純度が99.5%以上のSrOの焼結体ペレットを用いてSrOからなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例423とした。

<実施例424>

純度が99.5%以上のBaOの焼結体ペレットを用いてBaOからなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例424とした。

<実施例425>

純度が99.5%以上の(Ca·Sr)Oの焼結体ペレットを用いて(Ca·Sr)Oからなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例425とした。

<実施例426>

純度が99.5%以上の(Mg·Sr)Oの焼結体ペレットを用いて(Mg·Sr)Oからなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例426とした。

<実施例427>

純度が99.5%以上の(Sr·Ba)Oの焼結体ペレットを用いて(Sr·Ba)Oからなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保

護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例427とした。

<実施例428>

純度が99.5%以上の Y_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Y_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例428とした。

<実施例429>

純度が99.5%以上の Gd_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Gd_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例429とした。

<実施例430>

純度が99.5%以上の Dy_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Dy_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例430とした。

<実施例431>

純度が99.5%以上の CeO_2 の焼結体ペレットを用いて CeO_2 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例431とした。

<実施例432>

純度が99.5%以上の La_2O_3 の焼結体ペレットを用いて La_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例432とした。

<実施例433>

純度が99.5%以上の Yb_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Yb_2O_3 からなる

保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例433とした。

<実施例434>

純度が99.5%以上のMgGd₂O₄の焼結体ペレットを用いてMgGd₂O₄からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例434とした。

<実施例435>

純度が99.5%以上のMgY₂O₄の焼結体ペレットを用いてMgY₂O₄からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例435とした。

<実施例436>

純度が99.5%以上のMgLa₂O₄の焼結体ペレットを用いてMgLa₂O₄からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例436とした。

<実施例437>

純度が99.5%以上のCaGd₂O₄の焼結体ペレットを用いてCaGd₂O₄からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例437とした。

<実施例438>

純度が99.5%以上のCaY₂O₄の焼結体ペレットを用いてCaY₂O₄からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例438とした。

<実施例439>

純度が99.5%以上の CaLa_2O_4 の焼結体ペレットを用いて CaLa_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例439とした。

<実施例440>

純度が99.5%以上の SrGd_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrGd_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例440とした。

<実施例441>

純度が99.5%以上の SrY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例441とした。

<実施例442>

純度が99.5%以上の SrLa_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrLa_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例442とした。

<実施例443>

純度が99.5%以上の BaGd_2O_4 の焼結体ペレットを用いて BaGd_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例443とした。

<実施例444>

純度が99.5%以上の BaY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて BaY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例444とした。

<実施例445>

純度が99.5%以上のBaLa₂O₄の焼結体ペレットを用いてBaLa₂O₄からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例445とした。

<実施例446>

純度が99.5%以上のMgO:LaB₆の焼結体ペレットを用いてMgO:LaB₆からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例446とした。

<実施例447>

純度が99.5%以上のMgO:La₂O₃の焼結体ペレットを用いてMgO:La₂O₃からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例447とした。

<実施例448>

純度が99.5%以上のMgO:Sc₂O₃の焼結体ペレットを用いてMgO:Sc₂O₃からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例448とした。

<実施例449>

純度が99.5%以上のMgO:Y₂O₃の焼結体ペレットを用いてMgO:Y₂O₃からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例449とした。

<比較例401>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例401とした。

<比較例 402 >

実施例 414 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスパッタリング法により形成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 402 とした。

<比較例 403 >

実施例 416 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 403 とした。

<比較例 404 >

実施例 418 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 404 とした。

<比較例 405 >

実施例 419 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例 405 とした。

<比較例 406 >

実施例 421 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスピンドルコート法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例 406 とした。

<比較例 407 >

実施例 401 と同様に純度が 99.5% 以上の CaO の焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法によりガラス基板の透明誘電体層表面を覆うように蒸着して CaO からなる保護膜を形成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 407 とした。

<比較例 408 >

純度が 99.5% 以上の SrO の焼結体ペレットを用いて SrO からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 408 とした。

<比較例 409>

純度が 99.5% 以上の BaO の焼結体ペレットを用いて BaO からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 409 とした。

<比較例 410>

純度が 99.5% 以上の (Ca · Sr)O の焼結体ペレットを用いて (Ca · Sr)O からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 410 とした。

<比較例 411>

純度が 99.5% 以上の (Mg · Sr)O の焼結体ペレットを用いて (Mg · Sr)O からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 411 とした。

<比較例 412>

純度が 99.5% 以上の (Sr · Ba)O の焼結体ペレットを用いて (Sr · Ba)O からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 412 とした。

<比較例 413>

純度が 99.5% 以上の Y₂O₃ の焼結体ペレットを用いて Y₂O₃ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 413 とした。

<比較例 414>

純度が 99.5% 以上の Gd₂O₃ の焼結体ペレットを用いて Gd₂O₃ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 414 とした。

<比較例 415>

純度が 99.5% 以上の Dy₂O₃ の焼結体ペレットを用いて Dy₂O₃ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 415 とした。

<比較例 416>

純度が99.5%以上のCeO₂の焼結体ペレットを用いてCeO₂からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例416とした。

<比較例417>

純度が99.5%以上のLa₂O₃の焼結体ペレットを用いてLa₂O₃からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例417とした。

<比較例418>

純度が99.5%以上のYb₂O₃の焼結体ペレットを用いてYb₂O₃からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例418とした。

<比較例419>

純度が99.5%以上のMgGd₂O₄の焼結体ペレットを用いてMgGd₂O₄からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例419とした。

<比較例420>

純度が99.5%以上のMgY₂O₄の焼結体ペレットを用いてMgY₂O₄からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例420とした。

<比較例421>

純度が99.5%以上のMgLa₂O₄の焼結体ペレットを用いてMgLa₂O₄からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例421とした。

<比較例422>

純度が99.5%以上のCaGd₂O₄の焼結体ペレットを用いてCaGd₂O₄からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例422とした。

<比較例423>

純度が99.5%以上のCaY₂O₄の焼結体ペレットを用いてCaY₂O₄から

なる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例423とした。

<比較例424>

純度が99.5%以上の CaLa_2O_4 の焼結体ペレットを用いて CaLa_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例424とした。

<比較例425>

純度が99.5%以上の SrGd_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrGd_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例425とした。

<比較例426>

純度が99.5%以上の SrY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例426とした。

<比較例427>

純度が99.5%以上の SrLa_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrLa_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例427とした。

<比較例428>

純度が99.5%以上の BaGd_2O_4 の焼結体ペレットを用いて BaGd_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例428とした。

<比較例429>

純度が99.5%以上の BaY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて BaY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例429とした。

<比較例430>

純度が99.5%以上の BaLa_2O_4 の焼結体ペレットを用いて BaLa_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板

を作製した。このガラス基板を比較例430とした。

<比較例431>

純度が99.5%以上のMgO:LaB₆の焼結体ペレットを用いてMgO:LaB₆からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例431とした。

<比較例432>

純度が99.5%以上のMgO:La₂O₃の焼結体ペレットを用いてMgO:La₂O₃からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例432とした。

<比較例433>

純度が99.5%以上のMgO:Sc₂O₃の焼結体ペレットを用いてMgO:Sc₂O₃からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例433とした。

<比較例434>

純度が99.5%以上のMgO:Y₂O₃の焼結体ペレットを用いてMgO:Y₂O₃からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例434とした。

<比較試験8及び評価>

実施例401～449の前面ガラス基板上の保護膜表面に形成されたフッ化物層の厚さをX線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また実施例401～449及び比較例401～434の保護膜の耐環境性は上記比較試験1と同様に行つた。

更に実施例401～449及び比較例401～434の保護膜の放電開始電圧(V_f)は次のようにして測定した。

実施例401～449においては、先ず前面ガラス基板をPDPに組込み、このPDPの各放電セルに除去用放電ガス(CF₄を含むガス)を封入した後に、表示電極間で面放電を開始させ、この放電により上記フッ化物層をエッティングして除去した。次に除去用放電ガスを除去した後に、表示用放電ガスとして400TorのHe-2%Xe混合ガスをパネル内に満たし、この状態で表示電極間に10

k Hz の交流電圧を印加して放電開始電圧を測定した。

比較例 401～434においては、先ず前面ガラス基板を PDP に組込み、この PDP の各放電セルに表示用放電ガスとして 400 Torr の He - 2% Xe 混合ガスをパネル内に満たし、この状態で表示電極間に 10 kHz の交流電圧を印加して放電開始電圧を測定した。

これらの測定結果を表 15～表 19 に示した。

【表15】

	保護膜(MgO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸ガス の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)			
	温度 (°C)	時間 (分)	カスの種類及び分圧(Torr)									
			カス	分圧	カス	分圧						
実施例401	25	10	F ₂	152	—	—	24	1	156			
実施例402	25	10	F ₂	76	—	—	16	1	154			
実施例403	25	1	F ₂	38	—	—	10	3	160			
実施例404	25	10	F ₂	38	—	—	15	1	152			
実施例405	25	60	F ₂	38	—	—	30	1	156			
実施例406	25	10	F ₂	7.6	—	—	5	7	166			
実施例407	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	6	10	165			
実施例408	100	10	F ₂	7.6	—	—	22	1	152			
実施例409	25	1	HF	38	—	—	5	12	166			
実施例410	25	10	HF	7.6	N ₂	752	2	15	168			
実施例411	25	10	BF ₃	7.6	—	—	4	10	163			
実施例412	25	10	SbF ₅	7.6	—	—	5	7	159			
実施例413	25	10	SF ₆	7.6	—	—	2	11	165			
実施例414	25	10	F ₂	152	—	—	10	1	151			
実施例415	25	1	HF	38	—	—	2	7	156			
実施例416	25	10	F ₂	152	—	—	36	2	170			
実施例417	25	1	HF	38	—	—	6	15	178			
実施例418	25	10	F ₂	152	—	—	420	5	171			
実施例419	25	10	F ₂	152	—	—	42	2	173			
実施例420	25	1	HF	38	—	—	6	18	180			
実施例421	25	10	F ₂	152	—	—	510	7	178			

【表16】

	焼結体 ペレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	被覆性 皮膜層の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 V _f (V)
		温度 (°C)	時間 (分)	ガス の種類	分圧 (Torr)			
実施例422	CaO	25	1	HF	38	10	8	170
実施例423	SrO					16	1	156
実施例424	BaO					15	1	161
実施例425	(Ca·Sr)O					12	2	151
実施例426	(Mg·Sr)O					10	2	150
実施例427	(Sr·Ba)O					16	1	154
実施例428	Y ₂ O ₃					8	2	190
実施例429	Gd ₂ O ₃					6	1	183
実施例430	Dy ₂ O ₃					5	2	180
実施例431	CeO ₂					10	2	183
実施例432	La ₂ O ₃					7	4	171
実施例433	Yb ₂ O ₃					7	3	173
実施例434	MgGd ₂ O ₄					7	3	180
実施例435	MgY ₂ O ₄					8	3	173

【表17】

	焼結体 ペレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 V _f (V)
		温度 (℃)	時間 (分)	ガス の種類	分圧 (Torr)			
実施例436	MgLa ₂ O ₄	25	1	HF	38	6	2	170
実施例437	CaGd ₂ O ₄					5	1	183
実施例438	CaY ₂ O ₄					7	1	177
実施例439	CaLa ₂ O ₄					9	2	177
実施例440	SrGd ₂ O ₄					10	4	164
実施例441	SrY ₂ O ₄					10	4	163
実施例442	SrLa ₂ O ₄					12	3	170
実施例443	BaGd ₂ O ₄					15	3	171
実施例444	BaY ₂ O ₄					18	1	175
実施例445	BaLa ₂ O ₄					16	1	171
実施例446	MgO:LaB ₆					10	2	155
実施例447	MgO:La ₂ O ₃					8	4	156
実施例448	MgO:Sc ₂ O ₃					12	5	153
実施例449	MgO:Y ₂ O ₃					12	2	153

【表18】

	焼結体 ペレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
		温度 (°C)	時間 (分)	ガス の種類	分圧 (Torr)			
比較例401	MgO	—	—	—	—	未處理	17	172
比較例402	MgO	—	—	—	—	未處理	10	165
比較例403	MgO	—	—	—	—	未處理	22	196
比較例404	MgO	—	—	—	—	未處理	510	201
比較例405	MgO	—	—	—	—	未處理	30	195
比較例406	MgO	—	—	—	—	未處理	560	200
比較例407	CaO	—	—	—	—	未處理	20	180
比較例408	SrO	—	—	—	—	未處理	22	185
比較例409	BaO	—	—	—	—	未處理	28	186
比較例410	(Ca·Sr)O	—	—	—	—	未處理	25	179
比較例411	(Mg·Sr)O	—	—	—	—	未處理	22	176
比較例412	(Sr·Ba)O	—	—	—	—	未處理	25	191
比較例413	Y ₂ O ₃	—	—	—	—	未處理	18	213
比較例414	Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	未處理	20	206
比較例415	Dy ₂ O ₃	—	—	—	—	未處理	25	200
比較例416	CeO ₂	—	—	—	—	未處理	16	198
比較例417	La ₂ O ₃	—	—	—	—	未處理	19	190

【表19】

	焼結体 ペレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 V _f (V)
		温度 (°C)	時間 (分)	ガス の種類	分圧 (Torr)			
比較例418	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	未処理	26	208
比較例419	MgGd ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	16	212
比較例420	MgY ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	18	190
比較例421	MgLa ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	26	185
比較例422	CaGd ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	14	187
比較例423	CaY ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	16	189
比較例424	CaLa ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	20	192
比較例425	SrGd ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	22	192
比較例426	SrY ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	27	185
比較例427	SrLa ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	18	195
比較例428	BaGd ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	16	202
比較例429	BaY ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	14	201
比較例430	BaLa ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	24	206
比較例431	MgO:LaB ₆	—	—	—	—	未処理	18	188
比較例432	MgO:La ₂ O ₃	—	—	—	—	未処理	14	180
比較例433	MgO:Sc ₂ O ₃	—	—	—	—	未処理	16	182
比較例434	MgO:Y ₂ O ₃	—	—	—	—	未処理	16	186

表15～表19から明らかのように、比較例401～403, 405及び407～434では炭酸塩 (MgCO₃) が10～30 nmと比較的厚く保護膜表面に形成され、MgO粉末を含んだ比較例404及び406では炭酸塩 (MgCO₃) がほぼ保護膜全体に形成されたのに対し、実施例401～449では、1～18 nmと薄くなつた。また保護膜の表面に形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど、炭酸塩の厚さが薄くなることが判つた。

また放電開始電圧は比較例401及び402では172及び165 Vであった

のに対し、比較例401及び402に対応する実施例401～415では151～168Vと若干低くなり、比較例403～406では195～201Vであったのに対し、比較例403～406に対応する実施例416～421では170～180Vと低くなり、更に比較例407～434では176～213Vであったのに対し、比較例407～434に対応する実施例422～449では150～190Vと低くなつた。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判つた。

以上述べたように、本発明によれば、基板の表面に膜本体を形成し、この膜本体の表面にフッ化物層を形成したので、FPDの製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、膜本体中のMgO等が大気中のCO₂ガスやH₂Oガスと殆ど反応しない。この結果、膜本体中のMgO等がFPDの機能を損なうおそれのあるMgCO₃やMg(OH)₂等に変質することは殆どないので、膜本体の耐環境性を向上できる。

また保護膜のうち基板と熱膨張係数が略同一の膜本体が接着されるので、熱サイクルにより保護膜が基板から剥離せず、保護膜の基板に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

また基板の表面に形成される膜体を、フッ化物層にて被覆されたMgO粉末等を用いて形成すれば、上記と同様にFPDの製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、膜体中のMgO等が大気中のCO₂ガスやH₂Oガスと殆ど反応しない。この結果、膜体中のMgO等がFPDの機能を損なうおそれのあるMgCO₃やMg(OH)₂等に変質することは殆どなく、膜体の耐環境性を向上できる。またMgO粉末等の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、このMgO粉末等の機械的特性は表面にフッ化物層のないMgO粉末等と略同一である。

またフッ化物層がMO_XF_Y (MはMg等であり、0≤X<2, 0<Y≤4である。) であつたり、フッ化物層をガス状フッ素化剤とMgO等との反応にて得たり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₆等を用いたり、或いはフッ化物層の厚さを0.1～1000nmの範囲内に形成したりすれば、上記効果を更に顕著に奏することができる。

また基板の表面に膜本体を形成し、この膜本体をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体の表面にフッ化物層を形成すれば、膜本体中のMgO等がFPDの機能にとって有害なMgCO₃やMg(OH)₂等に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃やMg(OH)₂等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPDの製造コストを低減できる。

また基板の表面に膜本体を真空中で形成し、この膜本体を大気に暴露させずに真空中又は不活性ガス雰囲気中でガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体の表面にフッ化物層を形成すれば、膜本体の表面にFPDに有害なMgO等の炭酸塩(MgCO₃等)や水酸化物(Mg(OH)₂等)の生成を防止或いは抑制することができる。

また基板の表面に膜本体を真空中で形成し、この膜本体を大気に暴露した後に膜本体を大気中で焼成して膜本体を活性化させ、更にガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体の表面にフッ化物層を形成すれば、膜本体の表面にFPDに有害なMgO等の炭酸塩(MgCO₃等)や水酸化物(Mg(OH)₂等)が生成されても、膜本体の焼成により膜本体が活性化され、膜本体の表面のMgO等の炭酸塩(MgCO₃等)や水酸化物(Mg(OH)₂等)がCO₂及びH₂Oとして除去される。この状態で膜本体の表面にフッ化物層を形成することにより、膜本体の表面がフッ化物層により保護され、MgO等の炭酸塩(MgCO₃等)や水酸化物(Mg(OH)₂等)の生成を防止或いは抑制することができる。なお、MgO等の上記炭酸塩や水酸化物の生成は、MgO等を真空中で成膜した後に、大気に暴露させずにフッ化処理を行った方が、より顕著に防止或いは抑制することができる。

また表面に膜本体及びフッ化物層が形成された基板の組立て前、組立て中又は組立て後に大気中で焼成することにより膜本体の活性化を行えば、膜本体に僅かにMgO等の水酸化物(Mg(OH)₂等)が生成されたときにはH₂Oとして除去でき、その後の大気中の水分による膜本体の再汚染速度を低下させることができる。

またMgO粉末等をガス状フッ素化剤にて表面処理することによりMgO粉末等をフッ化物層にて被覆し、このフッ化物層により被覆されたMgO粉末等とバ

インダと溶媒とを混合して調製された膜用ペースト又は膜用分散液を用いて基板の表面に膜体を形成すれば、上記と同様に膜体中のMgO粉末等がFPDの機能にとって有害なMgCO₃やMg(OH)₂等に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃やMg(OH)₂等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPDの製造コストを低減できる。

また圧力が1～760Torrのガス状フッ素化剤により膜本体又はMgO粉末等を表面処理したり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₆を用いたりすれば、膜本体又はMgO粉末等の表面に二次電子放出能の高いフッ化物層を比較的容易に形成することができる。

また上記保護膜を用いてFPDを製造すれば、FPDの製造工数を大幅に低減できるので、安価にFPDを製造できる。

また基板の表面にアルカリ土類金属酸化物等からなる保護膜を形成し、この保護膜をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより保護膜の表面にフッ化物層を形成し、更に上記基板を用いてFPDを組立てた後にフッ化物層を除去すれば、FPDの製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、保護膜が大気中のCO₂ガスや水蒸気と殆ど反応しない。この結果、保護膜がFPDの機能を損なうおそれのあるアルカリ土類金属酸化物等の炭酸塩や水酸化物に変質する事が殆どないので、保護膜の耐環境性を向上できる。一方、フッ化物層の保護膜との整合性は良好であるため、フッ化物層へのクラックの発生やフッ化物層の剥離を防止することができ、保護膜の変質保護効果を向上することができる。

またフッ化物層がMO_xF_y（但し、Mはアルカリ土類金属等であり、0≤X<2, 0<Y≤4である。）であったり、フッ化物層をガス状フッ素化剤と、アルカリ土類金属酸化物等との反応にて得たり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₆等を用いたり、或いはフッ化物層の厚さを0.1～1000nmの範囲内に設定すれば、上記効果を更に顕著に奏することができる。

更に上記方法により製造された保護膜及びFPDでは、このFPDの組立て後にフッ化物層が除去されるので、FPDの放電特性を向上することができる。

[クレーム]

1. 基板(13)の表面にMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体(14a)と、前記膜本体(14a)の表面に形成されたフッ化物層(14b)とを備えたFPD用保護膜。

2. 基板(13)の表面にMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成される膜体(34a)がフッ化物層にて被覆されたMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を用いて形成されたFPD用保護膜。

3. フッ化物層(14b)が MO_xF_y (MはMg, Ca, Sr, Ba, アルカリ土類複合金属又は希土類金属, 或いはアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$, $0 < Y \leq 4$ である。) である請求項1又は2記載のFPD用保護膜。

4. フッ化物層(14b)がガス状フッ素化剤とMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかとの反応によって得られた請求項1又は2記載のFPD用保護膜。

5. ガス状フッ素化剤がフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₆のいずれかである請求項4記載のFPD用保護膜。

6. フッ化物層(14b)の厚さが0.1~1000nmである請求項1ないし5いずれか記載のFPD用保護膜。

7. 基板(13)の表面にMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体(14a)を形成する工程と、

前記膜本体(14a)をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記膜本体(14a)の表面にフッ化物層(14b)を形成する工程と、
を含むFPD用保護膜の製造方法。

8. 基板(13)の表面に膜本体(14a)を真空中で形成する工程と、
前記膜本体(14a)を大気に暴露させずに真空中又は不活性ガス雰囲気中でガス状
フッ素化剤にて表面処理することにより前記膜本体(14a)の表面にフッ化物層(14b)を形成する工程と

を含む請求項7記載のFPD用保護膜の製造方法。

9. 基板(13)の表面に膜本体(14a)を真空中で形成する工程と、
前記膜本体(14a)を大気に暴露した後に前記膜本体(14a)を大気中で焼成して前
記膜本体(14a)を活性化させる工程と、

ガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記膜本体(14a)の表面にフッ化
物層(14b)を形成する工程と

を含む請求項7記載のFPD用保護膜の製造方法。

10. 表面に膜本体(14a)及びフッ化物層(14b)が形成された基板(13)のパネル
組立て前、組立て中又は組立て後に大気中で焼成することにより前記膜本体(14a)
の活性化を行う請求項8又は9記載のFPD用保護膜の製造方法。

11. MgO , CaO , SrO , BaO , アルカリ土類複合酸化物若しくは希
土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれか
の粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記 MgO , CaO , SrO , BaO , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土
類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末をフッ化物層にて被覆
する工程と、

前記フッ化物層により被覆された MgO , CaO , SrO , BaO , アルカリ
土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化
物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して膜用ペースト又
は膜用分散液を調製する工程と、

前記膜用ペースト又は前記膜用分散液を用いて基板(13)の表面に膜体(34a)を形
成する工程と

を含むFPD用保護膜の製造方法。

12. 圧力が1~760 Torrのガス状フッ素化剤により、 MgO , CaO , SrO , BaO , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ

リ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体，或いはMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物，又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を表面処理した請求項7ないし11いずれか記載のFPDの保護膜の製造方法。

13. ガス状フッ素化剤がフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₃又はSF₆のいずれかである請求項7ないし12いずれか記載のFPD用保護膜の製造方法。

14. 請求項2記載のFPD用保護膜(34)を形成するためにフッ化物層にて被覆されたMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物，又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末。

15. フッ化物層の厚さが0.1~1000nmである請求項14記載の粉末。

16. 請求項14又は15記載のフッ化物層にて被覆されたMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物，又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して調製された膜用ペースト。

17. 請求項14又は15記載のフッ化物層にて被覆されたMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物，又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して調製された膜用分散液。

18. 請求項1ないし6いずれか記載の保護膜を用いたことを特徴とするFPD。

19. 基板(13)の表面にアルカリ土類金属酸化物，アルカリ土類金属複合酸化物，希土類金属酸化物，又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物からなる保護膜(54)を形成する工程と、

前記保護膜(54)をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記保護膜(54)の表面にフッ化物層(55)を形成する工程と、

前記基板(13)を用いてF P D(10)を組立てた後に前記フッ化物層(55)を除去する工程と

を含むF P D用保護膜の製造方法。

20. フッ化物層(55)が $M O_x F_y$ (但し、Mはアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$ 、 $0 < Y \leq 4$ である。) である請求項19記載のF P D用保護膜の製造方法。

21. フッ化物層(55)がガス状フッ素化剤と、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物との反応により得られる請求項19又は20記載のF P D用保護膜の製造方法。

22. ガス状フッ素化剤がフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $B F_3$ 、 $S b F_5$ 又は $S F_4$ のいずれかである請求項21記載のF P D用保護膜の製造方法。

23. フッ化物層(55)の厚さが $0.1 \sim 1000 nm$ である請求項19ないし22いずれか記載のF P D用保護膜の製造方法。

24. 請求項19ないし23いずれかの方法により製造されたF P D用保護膜。

25. 請求項24記載の保護膜を用いたF P D。

〔開示内容の要約〕

本発明により、保護膜の基板（誘電体層）との密着性及び整合性の低下を防止し、かつ保護膜の電気絶縁性の低下を防止する。また膜本体又は膜体中のMgO等が大気中のCO₂ガスやH₂Oガスと反応することをフッ化物層が阻止することにより、MgO等のFPDに有害なMgCO₃やMg(OH)₂等への変質を防止する。

本発明では、図1に示すように、基板13の表面に膜本体14aが形成され、この膜本体14aの表面にフッ化物層14bが形成される。フッ化物層14bはMO_xF_y (MはMg, Ca, Sr, Ba, アルカリ土類複合金属又は希土類金属、或いはアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、0≤X<2, 0<Y≤4である。) であり、このフッ化物層14bはガス状フッ素化剤とMgO等との反応によって得られる。またガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₆を用いることが好ましい。